ANNALES
DE CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie,
59642 Quai des Grands-Augustins, 55.

NEUVIÈME SÉRIE
DES « ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE »

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, Ch. MOUREU

TOME XII

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
Boulevard Saint-Germain, 120

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET Cie,
Quai des Grands-Augustins, 55

ANNALES DE CHIMIE

SUR L'ACTION DES ENZYMES VÉGÉTALES SUR QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES;

PAR MM. G. CIAMICIAN ET C. RAVENNA.

Nous résumons brièvement dans cette Note les résultats que nous avons obtenus, au cours des trois dernières années, dans nos expériences sur l'action que les enzymes contenues dans les plantes peuvent exercer sur certaines substances organiques. Ces études ont été faites comme suite de celles sur la façon dont se comportent quelques principes organiques dans les plantes, qui depuis longtemps nous intéressent.

Dans le cours de ces expériences, accomplies principalement avec les plants de maïs, nous avions trouvé que les composés organiques, jusqu'à présent examinés, s'ils viennent à être inoculés dans le maïs ou dans le tabac, et même dans les bulbes des jacinthes, ne sont retrouvés qu'en fort petite quantité dans l'extrait aqueux des plantes ainsi traitées. On pouvait néanmoins supposer que les composés inoculés seraient éliminés par un processus d'oxydation, et cette supposition était confirmée par les expériences achevées par l'un de nous sur la nourriture des plantes vertes au moyen des substances organiques [1].

Il était ensuite logique d'admettre que ces processus, dus aux enzymes oxydantes qui se trouvent dans les végétaux, pouvaient être accomplis non seulement chez les

[1] Ciro RAVENNA, *Rendiconti della R. Acc. dei Lincei*, t. XXV, I, 1916, p. 649.

individus vivants, mais aussi au sein de la masse obtenue en broyant ces plantes.

A ce propos, nous avions observé dès l'année 1909 [1] que chez les plantes vivantes, comme au contact des plantes broyées, s'accomplissent les synthèses de quelques glucosides et que les substances introduites disparaissent au fur et à mesure.

Nous nous sommes servis pour nos nouvelles expériences, presque toujours, de la pâte obtenue en broyant les feuilles d'épinards qu'on peut avoir fraîches même pendant les mois d'hiver. Au commencement, nous avons essayé d'employer l'extrait aqueux filtré des plantes, mais ni celui-ci, ni celui obtenu avec la glycérine n'ont produit d'effet; il est utile, au contraire, d'employer la pâte elle-même, malgré les difficultés que présente la recherche des produits d'oxydation.

Les substances, dissoutes habituellement dans un demi-litre d'eau, étaient laissées en contact, pendant un mois, avec la pâte obtenue ordinairement en broyant un demi-kilo de feuilles d'épinards et en ajoutant un peu de toluène pour empêcher la putréfaction. Dans le mélange, placé dans un ballon, on fit barboter un faible courant d'oxygène pendant la durée de l'expérience. Lorsqu'on se trouvait en présence de substances volatiles, le mélange était enfermé dans des matras remplis d'oxygène et fermés à la lampe, après avoir eu soin de laisser une capacité suffisante pour l'oxydation des substances employées.

Nous nous sommes assurés que l'action oxydante est due réellement aux enzymes, parce que, en stérilisant la pâte en autoclave, nous n'avons pu obtenir les mêmes résultats. Dans le but de nous assurer que la disparition des matières employées dans chaque cas provenait d'un processus d'oxydation, nous avons, d'autre part, opéré

---

[1] *Rendiconti della R. Acc. dei Lincei*, t. XVIII, II, p. 594.

au sein d'une atmosphère d'anhydride carbonique. Pour le dosage des substances, on préparait d'abord l'extrait aqueux du contenu des ballons ou des matras, et l'on portait ensuite à un volume connu, qui était souvent de 2 litres.

Sur cette quantité, ou sur une partie aliquote de la liqueur, nous déterminions quantitativement les substances qui étaient encore présentes en employant des méthodes bien appropriées, dont nous ne donnons pas ici la description, renvoyant le lecteur à notre publication plus détaillée qui va paraître dans la *Gazzetta Chimica Italiana.*

Bien qu'on ait mis tout le soin désirable pour préparer l'extrait aqueux des pâtes, il ne nous a pas été possible d'éviter des pertes; aussi avons-nous toujours fait un essai de contrôle : dans ce but, nous mélangions la substance examinée, dissoute dans un demi-litre d'eau avec la pâte préparée avec 500^g d'épinards, en faisant immédiatement l'extrait qu'on soumettait ensuite à l'analyse quantitative. Généralement, nous nous sommes bornés à déterminer la quantité de la matière restée inaltérée, sans rechercher la nature des produits de l'oxydation, problème qui présente souvent de grandes difficultés; pour cette partie, nos études en question doivent être considérées comme préliminaires. Dans les cas où il nous a été possible de les approfondir, nous avons comparé l'action oxydante des plantes avec celle catalytique de la lumière.

Nous avons commencé nos expériences avec quelques substances aromatiques. A ce propos, nous faisons remarquer tout de suite que le *toluène* ($C^6H^5.CH^3$), qui par autoxydation à la lumière [1] se transforme en acide

---

[1] G. Ciamician et P. Silber, *Azioni chimiche della luce*, Note XXI (*Rendiconti della R. Acc. dei Lincei*, t. XX, II, p. 674).

benzoïque, n'est pas attaqué par les enzymes des feuilles d'épinards; c'est pour cela qu'on peut l'employer, comme nous l'avons fait, pour maintenir stérile la pâte, sans crainte d'introduire dans le milieu des produits de l'oxydation des substances examinées des éléments étrangers.

Nous avons ensuite trouvé utile de comparer la manière d'agir de *l'acide benzoïque* $C^6H^5.CO\,OH$ avec celle de l'*acide salicylique* $C^6H^4(OH)\,CO\,OH$. Le premier reste inaltéré, parce que l'essai de contrôle nous a fourni $1^g,64$, alors que l'essai en présence de l'oxygène a donné $1^g,60$. L'acide salicylique, au contraire, est assez largement oxydé : nous avons obtenu $1^g,08$ au lieu de $1^g,48$ fourni par l'essai de contrôle. Des résultats analogues ont été obtenus en employant les sels sodiques respectifs.

L'*alcool salicylique ou saligénine*, $C^6H^4(OH).CH^2OH$, soumis à de nombreuses expériences au cours des années passées, en vue de sa transformation en glucoside salicine, a été reconnu assez oxydable : de $1^g,50$, fournis par l'essai de contrôle, il n'est resté que $0^g,50$; on a remarqué en outre la formation de petites quantités d'acide salicylique.

Il est remarquable que, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, la saligénine se transforme en grande partie dans cette espèce de polyanhydride qu'on appelle *salirétine*. En employant la pâte de pommes, au lieu de celle d'épinards, la saligénine se convertit beaucoup plus rapidement en salirétine, même en présence d'oxygène.

Il faut remarquer que l'acide salicylique, pas plus que la saligénine, ne s'autoxyde pas à la lumière. Pour ces deux substances, il arrive justement le contraire de ce qui se produit avec le toluène.

Il a semblé intéressant d'étudier l'*acide cinnamique* $C^6H^5 - CH = CH - CO\,OH$, parce qu'il pouvait être attaqué à la double liaison, ce qui, en réalité, arrive par-

tiellement à la lumière, avec formation d'aldéhyde et d'acide benzoïque, tandis que la plus grande partie se transforme en acide *a*-truxilique (1).

Avec les enzymes des épinards, dans une atmosphère d'oxygène, l'acide cinnamique reste au contraire presque tout à fait inaltéré, et des traces seulement se transforment en l'isomère, *acide isocinnamique*. Il est étrange que cette isomérisation n'ait pas lieu dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

La *coumarine* aussi, qui à la lumière (2) se polymérise, surtout en présence d'oxygène, n'est pas altérée par les enzymes.

L'*acide mandélique* $C^6H^5 — CH\,OH — CO\,OH$, qui sous l'action de la lumière (3) s'autoxyde et, par analogie de la transformation de l'acide lactique, donne naissance à l'aldéhyde benzoïque, est transformé par les enzymes en un composé qu'on ne peut extraire avec l'éther. Ce composé s'hydrolyse à l'ébullition avec de l'acide sulfurique et reproduit l'acide primitif employé. De l'extrait aqueux de 10^g, nous en avons retiré seulement $0^g,5$, et, après l'hydrolyse, 7.

Il est à remarquer que, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, l'acide mandélique reste au contraire inaltéré.

L'examen ultérieur de cette réaction sera repris.

On se propose également d'étudier la manière dont se comportent quelques acides de la série grasse, comparativement à l'action oxydante de la lumière.

L'*acide oxalique* $CO\,OH—CO\,OH$ (4) est oxydé presque

---

(1) G. Ciamician et P. Silber, *Azioni chimiche della luce* (*Ibid.*, t. XXII, I, p. 546).

(2) G. Ciamician et P. Silber, *loc. cit.*, Note XXVIII (*Ibid.*, t. XXIII, I, p. 116).

(3) *Loc. cit.*, Note XXV (*Ibid.*, t. XXII, p. 540).

(4) *Loc. cit.*, Note XVIII (*Ibid.*, t. XVIII, p. 114).

complètement, soit sous l'action de la lumière, soit avec les enzymes. Dans ce dernier cas, sur 10^g mis en expérience, nous n'avons récupéré que $1^g,9$.

Très différente est, au contraire, la façon dont se comporte l'*acide succinique* (1), $CO\,OH—CH^2—CH^2—COOH$; tandis qu'il donne à la lumière une petite quantité de glyoxal, de l'aldéhyde acétique, de l'acide acétique, et peut-être de l'acide propionique, avec les enzymes il ne donne que de l'aldéhyde acétique, mais se transformant en partie en un composé qui est hydrolysé par l'émulsine. Sur 10^g d'acide succinique libre mis à l'essai, on a trouvé seulement $2^g,35$; après l'action de l'émulsine, nous en avons trouvé $3^g,37$.

L'*acide lactique* $CH^3 — CH\,OH — CO\,OH$, qui par autoxydation à la lumière donne l'aldéhyde et l'acide acétique (2), ne nous a donné avec les enzymes que le premier de ces composés.

Avec de l'*acide malique* $COOH—CH^2—CH\,OH—COOH$, on a obtenu à la lumière (3), avec des produits imparfaitement définis, des aldéhydes formique et acétique et les acides correspondants; avec les enzymes, seulement la seconde.

L'*acide tartrique* $COOH—CHOH—CHOH—CO\,OH$ a une action qui rappelle celle de l'acide succinique. A la lumière (4), il s'autoxyde pour donner principalement le glyoxal $CH\,O — CH\,O$, un composé qui a probablement la formule $CH\,O — CO — CO\,OH$ et de l'acide formique. Avec les enzymes, on peut dire que la moitié environ de l'acide disparaît, puisqu'il n'est plus dosable directement; l'essai de contrôle nous a donné $8^g,27$, tandis que, dans l'extrait de la pâte traité par le courant

(1) *Loc. cit.*, Note XXVIII (*Ibid.*, p. 115).
(2) *Loc. cit.*, Note XXV (*Ibid.*, t. XXII, I, p. 540).
(3) *Ibid.*, p. 541.
(4) *Ibid.*, p. 542.

d'oxygène, nous en avons trouvé seulement $4^g,51$. Et, puisque le même phénomène se produisait aussi dans une atmosphère d'anhydride carbonique, nous n'avons pas pu considérer cette perte, assez forte, comme produite par un processus d'oxydation. Nous n'avons pas pu obtenir des résultats bien définis en recherchant s'il s'était formé des substances semblables à celles obtenues à la lumière. En faisant agir ensuite de l'émulsion sur l'extrait, on met en liberté une quantité d'acide tartrique plus grande que celle déterminée directement : dans l'expérience en atmosphère d'anhydride carbonique, des 10^g introduits, nous en avons isolé directement 4^g; après l'action de l'émulsine, $6^g,7$. Il semble donc que, même dans ce cas, les enzymes déterminent la formation d'un composé qui, comme les glucosides, est hydrolysé par l'émulsion.

Il a semblé intéressant d'examiner la façon dont se comportent quelques acides amidés, et aussi de voir si les plantes, dans le cas d'accumulation de ces produits dans le métabolisme des protéines, étaient capables de s'en débarrasser au moyen des enzymes oxydantes.

Nous avons fait l'essai avec la *glycocolle* CH^2NH^2COOH, l'*alanine* $CH^3 — CH\,N\,H^2 — CO\,OH$, et l'*asparagine* $CO\,OH.CH\,N\,H^2.CH^2.CO\,N\,H^2$, et nous avons trouvé que les deux premiers restent inaltérés, tandis que le troisième est oxydé; des 2^g mis en expérience nous n'en avons retrouvé que $0^g,55$. Le fait n'est pas sans intérêt, parce que l'asparagine est un des composés amidés qui se forment le plus souvent dans les plantes, et que pour cela elles peuvent protéger contre l'action des agents oxydants.

En ce qui concerne les alcools, les aldéhydes et les cétones, nous avons remarqué surtout que l'*alcool éthylique* $CH^3.CH^2.OH$ et la *mannite* $C^6H^{14}O^6$ restent presque inaltérés : des 10^g employés nous en avons récupéré

respectivement $8^g,9$ et $8^g,35$. Avec l'alcool, on a eu en outre des traces d'acide acétique ; avec la mannite, on n'a pas remarqué la moindre réduction avec la liqueur de Fehling. De même l'*aldéhyde acétique* se retrouve inaltérée. Il a été démontré qu'à la lumière aussi les deux premiers ne s'oxydent pas (1), tandis qu'ils s'oxydent en présence de substances autoxydables, ce qui tendrait à prouver que le mécanisme des oxydations dans les plantes au moyen des enzymes est d'un autre genre.

Le *glucose* $C^6 H^{12} O^6$, qui, à la lumière, reste (2) inaltéré, est détruit par l'action des enzymes dans un courant d'oxygène, sans subir d'ailleurs le processus de la fermentation. Dans une atmosphère d'anhydride carbonique, une partie reste inaltérée, tandis que l'autre se transforme en une substance qui, par hydrolyse avec de l'acide sulfurique dilué, se transforme de nouveau en glucose ; des 10^g employés nous en avons décelé directement 6^g, et, après l'hydrolyse, $10^g,52$; étant donné que la pâte d'un demi-kilo d'épinards contient l'équivalent de $1^g,58$ de glucose, ainsi on a dans l'extrait après l'hydrolyse un total d'environ 9^g. Nous n'avons pas, jusqu'à présent, réussi à reconnaître la nature du composé qui, par hydrolyse, refournit le glucose.

Des cétones aliphatiques, nous avons expérimenté l'*acétone* $CH^3—CO—CH^3$ et la *méthylacétone* $CH^3—CO—C^2H^5$.

La première est oxydée comme sous l'action de la lumière (3); on obtient les acides acétique et formique et aussi l'aldéhyde formique. La seconde subit une oxy-

---

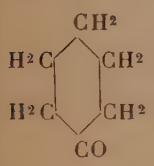
(1) G. Ciamician et P. Silber, *Azioni chimiche della luce* (*Ibid.*, t. XXII, p. 470 et suiv.).

(2) G. Ciamician et P. Silber, *loc. cit.*, Note XXVII (*Ibid.*, t. XXII, II, p. 470 et suiv.).

(3) *Loc. cit.*, Note XXVI (*Ibid.*, p. 339 et suiv.).

dation analogue, donnant de l'acide propionique et de l'acide formique. A la lumière, cette cétone se comportera probablement de la même façon, mais l'expérience n'a pas été encore faite.

Avec les cyclocétones, au contraire, l'action des enzymes ne correspond qu'en partie à celle de la lumière [1]; tandis qu'en présence de la lumière il se produit, à la suite d'une hydrolyse avec autoxydation subséquente, des acides gras, ainsi que des acides bibasiques ou cétoniques correspondant à la cétone cyclique employée, soit de l'acide capronique et de l'acide adipique dans le cas de la cyclohexanone



$$\rightarrow \begin{array}{l} CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - COOH \\ COOH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - COOH; \end{array}$$

avec les enzymes nous n'avons pu, dans aucun cas, obtenir les acides en C^6 correspondant à la cétone mise en œuvre; mais nous avons toujours retrouvé les acides gras inférieurs, et quelquefois de l'acide succinique.

Le *cyclohexanone* $C^6H^{10}O$. Sur 10^g employés, il n'en restait que 2^g inaltérés, et, en outre de l'acide formique, on a isolé un mélange d'acides volatils qui, à l'analyse des sels d'argent, a donné de nombreux intermédiaires entre l'acide butyrique et le propionique.

Le *m-méthylcyclohexanone* $C^6H^9OCH^3$ n'est resté inaltéré que par la moitié des 20^g employés; on a pu, dans ce cas, séparer des produits d'oxydation l'acide succinique; les acides volatils ont été l'acide formique et un mélange des acides propionique et acétique.

Le *p-méthylcyclohexanone* $C^6H^9OCH^3$ a été oxydé de

---

(1) *Loc. cit.*, Note XXVI.

telle sorte que des 20^g employés il n'en restait inaltéré que 8^g; les acides volatils étaient constitués par de l'acide formique et un mélange d'acides qui, à l'analyse, a donné des nombres intermédiaires entre l'acide propionique et l'acide acétique.

L'*o-méthylcyclohexanone* se comporte d'une façon analogue; on a retrouvé seulement 5^g sur les 20^g employés; parmi les produits d'oxydation, nous avons reconnu les acides propionique et formique.

Le *menthone* $C^6 H^8 O (CH^3) C^3 H^7$ a réagi d'une manière analogue au *m*-méthylcyclohexanone : des 10^g employés nous n'avons récupéré que $2^g,5$. De la partie des acides non volatils, il nous a été possible de séparer l'acide succinique; dans celle des acides volatils, nous avons remarqué la présence de l'acide formique, de l'acide acétique, et probablement aussi de l'acide propionique. A la lumière, le menthone se comporte comme les autres cyclocétones et donne naissance à l'acide cétonique correspondant [1].

De ces expériences, il résulte donc que les enzymes des feuilles d'épinards exercent sur les cyclocétones une action oxydante beaucoup plus profonde que celle qui est déterminée par la lumière et par les oxydants minéraux modérés.

Finalement, nous avons examiné la *pyridine* et la *pipéridine* et quelques alcaloïdes végétaux. Les deux premières sont restées inaltérées, les autres se sont comportés de la manière suivante : la *nicotine*, la *strychnine*, la *caféine* n'ont pas été oxydées; pour ces deux dernières, les essais de comparaison ont donné respectivement $1^g,8$ et $1^g,72$, et celles d'oxydation toutes les deux $1^g,70$. Au contraire, la *morphine* a fourni respectivement, à l'essai,

---

(1) G. Ciamician et P. Silber, *loc. cit.*, Note XIV (*Ibid.*, t. XVIII, I, p. 310).

[illegible]

Les expériences décrivent dans que, même dans les plantes vertes, il existe des enzymes capables de décomposer des oxydations élevées, produites par [illegible], aussi que des effets [illegible], comme la transformation de la [illegible] en [illegible], sur la [illegible] de [illegible] sur l'influence de l'[illegible] sur des acides [illegible], en phénols, en acides [illegible], [illegible] et [illegible]. Toutefois, il ne nous a pas été possible d'isoler les enzymes qui se trouvent dans ces [illegible]; nous avons proposé de [illegible], comme on l'a déjà fait, précédemment sur l'acide [illegible], qui [illegible], même toute apparence la transformation la plus complète.

Ces résultats ne sont pas d'accord avec le fait que quelques [illegible], comme l'acide benzoïque, le [illegible], le [illegible], le [illegible], qui résistent à l'action des enzymes de la pâte à [illegible], disparaissent au moment quand on les incorpore dans le sang ou dans le [illegible]; par les [illegible], en effet, qu'on peut [illegible] dans les [illegible] des plantes [illegible]. Nous avons démontré l'acide [illegible] (1) que le [illegible] et le [illegible], lorsqu'elles [illegible] à être [illegible] dans le sang à l'état de [illegible], sont en partie [illegible] par le [illegible] du [illegible] des feuilles. Les expériences [illegible] sur le [illegible] des [illegible] de l'acide [illegible], avec le [illegible] analogue, nous a démontré que l'acide benzoïque se [illegible] par le [illegible]

---

(1) [illegible]

sort. On pouvait pourtant supposer qu'un phénomène d'oxydation plus énergique se produirait dans les plantes vivantes.

Pour éclaircir ce point très important, nous avons inoculé dans 25 plants de maïs un total de 36^{g} de benzoate de sodium. L'extraction a été accomplie dans l'Établissement Ch. Erba, de Milan, et nous exprimons ici toute notre reconnaissance à M. le Dr Jean Morselli, gérant général de la Maison, pour l'aimable bienveillance avec laquelle il a bien voulu nous aider dans nos recherches.

En dosant l'acide benzoïque dans l'extrait de ces 25 plants, nous avons constaté que sur les 30^{g},5, inoculés sur forme de sel de sodium (36^{g}), 21^{g},6 avaient disparu.

L'acide benzoïque brut (8^{g},9) qu'on put retirer donnait la réaction de l'acide salicylique; mais cela, naturellement, ne suffit pas pour démontrer que la disparition était causée par un processus d'oxydation. Nous avons eu la preuve de cette oxydation en dosant et examinant les acides volatils formés. Tandis que les plants de maïs ne donnent, eux-mêmes, qu'un distillat très faiblement acide, ceux qui ont été inoculés nous ont fourni un distillat dont l'acidité correspondait à 25^{g} d'acide acétique.

Après acidification de l'extrait et distillation subséquente avec l'acide sulfurique, nous avons pu constater la présence de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide propionique. Si l'on calcule la quantité d'acide acétique, qui représente, dans une certaine mesure, la moyenne des trois acides, correspondant à l'acidité provenant de l'oxydation de 21^{g},6 d'acide benzoïque, on trouve le nombre 31^{g},86, qui n'est pas loin des 25^{g} trouvés.

Il nous est donc permis d'affirmer que la partie de l'acide benzoïque qui fait défaut après l'inoculation est transformée par oxydation en les trois acides susmentionnés.

Ce résultat est analogue à celui obtenu avec les cyclocétones, qui, moins résistants, sont oxydés même par la pâte d'épinards.

L'énergique pouvoir oxydant des plantes, et principalement de celles qui sont vivantes, ne doit pas être déterminé par les oxydases ordinaires, mais probablement par des enzymes protoplasmiques, insolubles dans l'eau et même dans la glycérine.

Ces faits confirment l'hypothèse déjà émise dans un autre Mémoire [1], c'est-à-dire que les plantes possèdent des moyens très efficaces pour éliminer les matières résiduaires organiques, et l'un de ces moyens est l'oxydation. Pourtant, si quelquefois on y retrouve des substances qu'on appelle *accessoires*, comme les glucosides, les alcaloïdes, etc., celles-ci ne peuvent pas être considérées exclusivement comme des matières résiduaires, parce qu'il ne serait pas difficile à la plante de recourir aux moyens pour les éliminer.

Nous remercions enfin Mlles Dr Angèle Puricelli et Pauline Cicoguari, qui nous ont aidé avec assiduité dans ces recherches.

RECHERCHES DE CHIMIE ANALYTIQUE RELATIVES AUX ACIERS;

PAR M. A. TRAVERS.

INTRODUCTION.

L'étude présente a pour objet la recherche de méthodes de dosages rapides permettant de suivre scientifiquement le travail d'élaboration de l'acier.

Nous nous permettons de rappeler que deux appareils

[1] Voir notre Note : *Sulla influenza di alcune sostanze organiche sullo sviluppo delle piante*, Note I (*Ibid.*, t. XVI, I, p. 3).

sont employés pour cette fabrication, la cornue Bessemer et les fours à sole.

La composition chimique de l'acier Bessemer ne semble pas pouvoir être réglée d'une façon vraiment scientifique; les réactions sont trop rapides pour qu'on puisse les suivre pendant leur cours; on est contraint de s'en rapporter à des observations plus ou moins empiriques. Toutefois, dans le procédé Bessemer basique, il a été depuis longtemps reconnu indispensable d'avoir à sa disposition un procédé de dosage rapide du phosphore, considéré comme impureté principale, et permettant de déclasser les coulées trop riches en phosphore, *avant le passage au blooming*. Quant aux autres impuretés, les méthodes de dosage rapides permettent de les déterminer *avant le laminage*, mais non pendant le cours de l'opération; par suite, il ne peut en résulter que des déclassements et non des améliorations dans l'élaboration du métal. C'est une des raisons pour lesquelles l'acier Bessemer est rarement utilisé dans les fabrications délicates, où les conditions de réception sont difficiles.

Les fours à sole, au contraire (fours Martin, fours électriques), sont appelés de plus en plus à supplanter les fours à creuset, en fournissant, comme ces derniers, des aciers de qualité, aciers spéciaux et aciers au carbone.

Autrefois, on n'y fabriquait guère que des aciers doux ou extra-doux, les aciers spéciaux en particulier étaient tous obtenus dans les fours à creusets. Cette fabrication, terriblement coûteuse en raison de la pureté des matières premières, de l'énormité de la main-d'œuvre par rapport au tonnage obtenu, est destinée à disparaître. Par contre, dans l'emploi du four à sole, la perfection exigée des qualités mécaniques de l'acier, qui est liée à la très faible teneur du métal en impuretés, telles que soufre, phosphore, oxygène, les tolérances étroites des Cahiers des charges, la nécessité d'abaisser le prix de revient en

diminuant le nombre des coulées déclassées, obligent à connaître d'une façon rigoureuse, scientifique, la composition des bains.

Les observations purement empiriques ne suffisent plus; si l'œil du contremaître peut apprécier 0,150 phosphore pour 100, sur éprouvettes spéciales, dans le cas des aciers doux, il est incapable d'affirmer par exemple que la teneur en phosphore est inférieure à 0,030; sans doute l'examen de la cassure de la plaquette, obtenue par forgeage de l'éprouvette d'essai, fournit des renseignements non négligeables, mais qui sont incomplets, sinon imprécis. D'ailleurs, « en pratique, les choses ne se passent pas ainsi; le contremaître regarde d'abord, et, avant tout, sa montre, puis l'éclat de la voûte du four, l'aspect de la flamme, le bouillonnement de la scorie, l'état du ringard à sa sortie du bain d'acier, l'allure du métal pendant sa solidification dans la lingotière d'essai, l'aspect de la cassure de la galette, la direction du vent, etc., en un mot, il regarde tout et rien, puis brusquement il dit « Ça y est » et donne l'ordre de couler; s'il a un peu d'expérience, il ne se trompe pas trop souvent, mais on ne comprend pas trop comment il y arrive [1]. »

Il importe que le jeune ingénieur, appelé à diriger une fabrication, puisse surveiller la marche du four en connaissance de cause; il ne faut pas qu'il se trouve en état d'infériorité devant le contremaître ou le vieil ouvrier qui a l'habitude du four; or la formation *empirique*, si elle est possible, est longue, et combien incertaine.

C'est afin de permettre de suivre d'une façon scientifique la décarburation, la déphosphoration, la désulfuration, etc., que nous avons mis au point les méthodes que nous présentons; le problème de la détermination rapide du soufre, par exemple, nous fut posé à une époque où

---

[1] H. Le Chatelier, *La Technique moderne*, septembre 1918, p. 395.

les « entrées » de limailles étaient très sulfureuses; la désulfuration au four Martin étant une opération longue et très coûteuse, en raison de la température élevée à laquelle il faut *maintenir le four*, il importait de pouvoir sans retard connaître la composition du bain, de façon à déclasser ou non la coulée, dès la fusion.

Le dosage rapide du manganèse et du chrome a permis de suivre toute une série de fabrications d'aciers au chrome.

Enfin, nous avons cherché à améliorer, et à accélérer en même temps, les procédés de dosage de certains métaux spéciaux, tels que molybdène et vanadium.

Nous avons fait précéder l'exposition de ces méthodes d'un examen critique des procédés habituellement employés.

Ces études ont été faites au laboratoire des Établissements Schneider, au Creusot.

Nous tenons à remercier ici la Direction générale qui a bien voulu en autoriser la publication.

Nous adressons aussi tous nos remerciements à M. le Professeur Matignon, du Collège de France, qui a suivi ces recherches avec beaucoup d'intérêt, et nous a prodigué les plus précieux encouragements.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES RELATIVES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX (C, S, Mn, P).

I. — Dosage du carbone total dans les aciers et les fontes.

Les deux méthodes qui, à l'heure actuelle, semblent être uniquement appliquées sont :

1° La méthode par oxydation au moyen de l'acide sulfochromique;

2° La méthode par combustion dans l'oxygène.

1. — Oxydation par le mélange sulfochromique.

Les procédés utilisant l'oxydation du carbone par le mélange sulfochromique sont de deux sortes :

1° *Le fer est séparé préalablement*, soit par dissolution dans une liqueur de chlorure double de cuivre et d'ammonium, soit par volatilisation dans un courant de chlore. Le résidu est ensuite brûlé par le mélange sulfochromique.

Dans ces conditions, *tout le carbone est brûlé à l'état de gaz carbonique.*

2° On attaque *directement* l'acier ou la fonte par le mélange sulfochromique.

a. Les gaz dégagés sont recueillis sur la cuve à KOH; la diminution de volume produite par l'absorption dans la potasse donne le gaz carbonique produit (méthode Wiborg).

b. Les gaz dégagés, avant de barboter dans un tube de Liebig renfermant une solution concentrée de potasse, sont brûlés par passage dans un tube capillaire de platine chauffé au rouge [méthode indiquée par Ledebur, *Les laboratoires sidérurgiques* (traduction, Dunod et Pinat, Paris, 1914, p. 108)].

Nous montrerons, dans une étude que nous publierons ultérieurement, que la méthode Wiborg, *qui est appliquée en France dans un certain nombre de laboratoires industriels*, ne donne des résultats corrects que dans des conditions toutes particulières. Nous avons rencontré des cas où le carbone non dosé, se dégageant à l'état de carbures d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, dépasse 10 pour 100 du carbone total, et atteint parfois près de 50 pour 100.

La méthode indiquée par Ledebur fournit au contraire un dosage exact du carbone total; on retrouve en effet, par ce procédé, les résultats donnés par la méthode de combustion (*voir* Tableau ci-après).

Les expériences que nous citons ont été faites comme il suit : la limaille introduite dans un ballon de Corleiss était chauffée avec le mélange :

200$^{cm^3}$ acide sulfochromique (940$^{cm^3}$ SO^4H^2 à 66° B., 370$^{cm^3}$ d'eau, 45^g CrO^3);

40$^{cm^3}$ solution saturée de CrO^3 (1^g CrO^3 dans 620$^{cm^3}$ d'eau);

40$^{cm^3}$ d'acide phosphorique.

Les gaz, chassés par un courant d'oxygène pur, traversaient un tampon d'amiante platinée, renfermé dans un tube de quartz chauffé au rouge par un chalumeau. Après passage dans des tubes desséchants (ponce sulfurique, anhydride phosphorique), ils barbotaient dans une solution de KOH (tube de Liebig), un tube de chaux sodée assurait la parfaite absorption de CO^2:

	Poids de la prise.	Méthode par combust.	Méthode Wiborg.	Méthode Wiborg avec combustion des gaz.
Fonte Thomas (Si 0,46; P 2,4)	3^g	2,88	2,82	2,890
Fonte blanche (Si 0,26; Mn 0,12)	3	3,580	3,260	3,585
Acier à roulement à billes (Mn 0,300; Cr 1,5)	4	0,980	0,870	0,990
Acier à haute teneur en chrome (Mn 0,24; Cr 7,3)	4	0,640	0,450	0,660
Acier au carbone (Mn 0,59)	5	0,475	0,455	0,470
Fonte grise (Si 1,14; Mn 0,42)	3	3,180	3,030	3,160

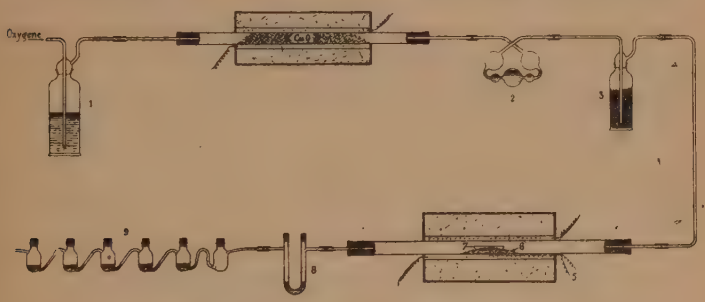
2. — Méthode par combustion dans l'oxygène.

La méthode par combustion dans l'oxygène commence à être appliquée dans un grand nombre d'usines; on peut

prévoir que, dans un avenir rapproché, elle sera universellement adoptée en raison de son *exactitude*, de sa *simplicité* et de son emploi pour *tous* les produits sidérurgiques (tandis que la méthode par oxydation à l'acide sulfochromique est inapplicable à la plupart des ferro-alliages).

MM. Malher et Goutal effectuent la combustion sous pression dans un obus calorimétrique [1]. Les résultats obtenus sont très précis; malheureusement l'opération dure de 20 à 30 minutes, en raison de la nécessité de détendre le gaz lentement, pour assurer la perfection du lavage.

Nous croyons que le dispositif que nous allons décrire est plus simple; la chambre à combustion est un tube réfractaire, placé à l'intérieur d'un four électrique; la plupart des usines d'Amérique emploient ce dispositif;



Dosage du carbone par combustion.

LÉGENDE. — 1, barboteur à potasse; 2, tube de Liebig renfermant de la potasse; 3, coton de verre destiné à arrêter l'entraînement vésiculaire de potasse; 4, rondelles en terre réfractaire; 5, pyromètre Le Chatelier; 6, sable de Nemours, calciné; 7, nacelle en porcelaine; 8, tube à acide sulfochromique; 9, absorbeur à boules, avec boule de sûreté.

beaucoup d'industriels reculent devant l'achat du four, parce que le four type, modèle Herœus, celui que décrit Ledebur (*loc. cit.*, p. 113), est à résistance de platine.

---

(1) *Revue de Métallurgie*, n° 10, octobre 1912.

Il n'est pas du tout nécessaire d'utiliser des spirales de platine, le chromel dont nous indiquons la composition plus loin est l'alliage désiré (tous les fours de la maison « Hoskins » sont en chromel).

Le procédé, tel que nous l'avons *mis au point*, fournit à la fois des résultats *très rapides* et *très précis*.

L'acier en copeaux, ou en limaille, pas trop épais, est introduit dans un tube en porcelaine vernissé chauffé électriquement et parcouru par un courant d'oxygène *purifié*.

Les gaz de la combustion traversent à leur sortie un tube à acide sulfochromique [1] destiné à arrêter SO^2; ils barbotent ensuite dans une lessive de potasse titrée, renfermée dans un laveur à 5 ou 8 boules, de la forme indiquée dans la figure. Ce laveur assure une absorption *méthodique* du gaz carbonique et permet d'arrêter entièrement ce dernier; le schéma ci-dessus montre l'ensemble de l'appareil.

La combustion ne se produit instantanément que si la température du tube est au moins égale à 1050°. Si l'on mélange la limaille à de l'oxyde de cuivre, on peut abaisser la température de combustion à 950°-1000°. L'oxyde de cuivre facilite d'ailleurs la combustion en donnant à cette température de l'oxygène; grâce à lui, même des copeaux relativement épais brûlent entièrement. Il est d'ailleurs nécessaire dans la combustion des ferrochromes et des ferrosiliciums.

Nous l'obtenons parfaitement exempt de carbone, en précipitant avec ménagement de l'hydrate de cuivre d'une solution de sulfate, au moyen d'ammoniaque; on calcine l'hydrate desséché, de façon à obtenir une poudre noir foncé et légère; on s'assure par des essais à blanc qu'il ne renferme aucune trace de matières organiques [2].

---

[1] On utilise la solution indiquée à la page précédente.

[2] Nous donnons quelques détails complémentaires sur l'installation.

Purification de l'oxygène. — L'oxygène provenant d'un réservoir

Marche d'une expérience. — *Détermination de l'essai à blanc.* — Le four étant porté à la température indiquée, on fait passer un courant d'oxygène pendant environ 20 à 30 minutes; on adapte alors à la suite du tube à acide sulfochromique l'appareil absorbeur, renfermant un volume connu (25^{cm^3} par exemple) de la solution de potasse [1]; on maintient le courant de gaz pendant 10 minutes; on titre l'excès d'alcali avec la solution correspondante d'acide chlorhydrique indiquée plus loin; si l'on obtient le même résultat (à 1 ou 2 dixièmes

---

sous pression, passe sur une colonne d'oxyde de cuivre, chauffée au rouge sombre dans un four électrique; il barbote dans une solution de KOH renfermée dans un tube de Liebig et traverse ensuite du coton de verre destiné à arrêter l'entraînement vésiculaire de potasse.

Four électrique. — Le four est un four en « chromel » alliage Ni, Cr, à 15 pour 100 de chrome environ.

Le chromel diffère du nichrome par *sa très faible teneur en fer*, 1 pour 100 environ, et sa teneur en chrome plus élevée. Voici par exemple l'analyse d'un échantillon de chromel : Mn 3,5; Cr 16,5; Fe 1,2; Ni 79.

Il est très robuste; nous avons eu l'exemple de fours *ayant duré 3 mois, malgré une marche continue.*

Les bouchons de caoutchouc sont préservés par une série de rondelles en terre réfractaire.

Nacelles. — Nous utilisons des nacelles en porcelaine, sacrifiées à chaque opération. On évite qu'elles ne collent au tube en interposant du sable blanc, *soigneusement calciné.*

Pyromètre. — La température du tube à combustion est déterminée à l'aide d'un pyromètre Le Chatelier; pour assurer sa conservation on le loge extérieurement au tube, comme l'indique le schéma.

Ce pyromètre est gradué par comparaison avec un pyromètre placé à l'intérieur du four.

[1] Pour les aciers, nous utilisons une liqueur renfermant environ 20^g de potasse en plaques par litre d'eau.

Pour les fontes, on utilise une solution deux fois plus concentrée; *la fraction de l'alcali neutralisée par le gaz carbonique doit représenter le $\frac{1}{5}$ seulement, environ, de l'alcali total.*

de centimètre cube près) que dans le titrage *direct* de la potasse, l'appareil est prêt à fonctionner. S'il n'en est pas ainsi, on continue à faire passer de l'oxygène, pour débarrasser le tube des traces de matières organiques qu'il renferme encore, et l'on recommence la même expérience [1].

On introduit alors dans le four la nacelle renfermant l'acier ou la fonte recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre, l'absorbeur étant relié au tube à acide sulfochromique; *on force ensuite le courant d'oxygène* (une pince de Mohr permet le réglage, si l'on ne règle pas avec le détendeur), de façon à *maintenir* une vitesse de dégagement de 1 à 2 bulles par seconde.

En quelques minutes l'acier est brûlé. *Au bout de* 10 *minutes*, tout le gaz carbonique produit est chassé, et l'on peut faire le dosage.

Dosage. — On précipite le carbonate formé par addition d'une solution *concentrée* de $BaCl^2$ (100^g au litre); une telle solution permet de précipiter quantitativement même des *traces* de carbonate ($0^{mg},1$ à $0^{mg},2$ de carbone).

L'excès d'alcali libre (potasse ou baryte) est titré avec la solution de HCl, en présence de phtaléine (4 à 5 gouttes d'une solution à 2 pour 1000). On a soin de verser *lentement* l'acide, *en agitant énergiquement;* dans ces conditions, le carbonate de baryte n'est pas attaqué.

Nous employons une liqueur de HCl telle que $1^{cm^3} = 0^g,001$ C, c'est-à-dire donnant directement par simple lecture la teneur en carbone pour 100, si l'attaque est faite sur 1^g.

Cette liqueur correspond volume à volume à une

---

[1] Si le four à combustion est chauffé par un chalumeau à gaz, l'essai à blanc peut différer du titrage direct de la potasse, de plus d'une à deux divisions. Il se produit en effet, même à travers les tubes de porcelaine vernissée, de l'endosmose de gaz non brûlés (CH^4, H); le régime permanent étant atteint, la correction reste constante.

liqueur de CO^3Na^2 *chimiquement pur*, à $8^g,875$ par litre, le titrage étant effectué en présence *d'hélianthine*.

Supposons que dans l'essai à blanc (25^{cm^3} de KOH), on ait utilisé n^{cm^3} de la liqueur d'acide chlorhydrique, et que, dans le dosage de l'acier, le titrage de l'alcali en excès ait exigé n'^{cm^3} du même acide. La teneur en carbone pour 100 est

$$(n - n')\,0,1$$

si la prise est de 1^g.

Exemples :

	Poids de la prise.	Carbone pour 100.
Acier spécial (Cr 0,750).....	2^g	0,230 0,235
Acier spécial (Cr 3,5; W 18,5; V 1).	1	0,710 0,710
Acier au carbone.....	0,5	1,310 1,290
Fonte grise (Si 1,8; Mn 0,6).....	0,5	2,980 2,960

Précision. — L'erreur absolue du dosage, représentée par l'erreur de virage, est de 0,010 pour 100 de carbone, soit une division [1], en supposant la manipulation correcte; les résultats obtenus sont très fidèles, à 1 dixième de centimètre cube près. On peut donc affirmer que le chiffre de carbone est connu avec certitude à 0,020 *près*, approximation suffisante dans tous les cas.

La pesée du gaz carbonique, dans les aciers à teneur $<$ 0,500 pour 100, ne fournit pas de résultat plus précis, même si l'on brûle 3^g d'acier; en effet on ne peut pas, dans les conditions habituelles de l'industrie, affirmer plus du demi-milligramme sur la pesée; seul le milligramme est connu avec certitude et l'approximation est du même ordre que dans la méthode volumétrique.

---

[1] Il nous arrivera, dans ce travail, d'employer l'expression « une division »; à moins d'indication contraire, il s'agira de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube.

D'autre part, le dosage volumétrique est plus rapide, le titrage demandant à peine 1 minute.

Dans le cas des teneurs plus élevées, la méthode pondérale est plus précise; si l'on emploie en effet le dosage volumétrique, on ne peut songer à utiliser une solution de potasse trop concentrée, en raison du volume énorme d'acide chlorhydrique qu'il faudrait utiliser; par suite, on ne peut pas augmenter la prise.

Mais, pour ces teneurs élevées, l'erreur *relative* reste néanmoins très faible; l'approximation est encore tout à fait suffisante.

Remarque. — Dans le cas des dosages destinés à régler une fabrication, on peut se dispenser de purifier l'oxygène, ce qui simplifie l'appareil; les résultats restent connus *certainement*, à une approximation *au moins* égale à 0,050 pour 100, à condition bien entendu qu'on se soit assuré que le tube ne renferme aucune trace de matière organique.

II. — Dosage du soufre dans les aciers.

Le soufre est un élément nuisible à l'acier, qui le rend « rouverain », la plupart des aciers de qualité en renferment moins de 0,040 pour 100. On a donc à doser des teteurs très faibles.

Si l'on part de limailles ou de riblons très sulfureux, la désulfuration au four Martin est une opération très longue et très coûteuse; on élimine en effet le soufre à l'état de sulfure de calcium, en faisant des laitiers très calcaires; or, à mesure que la proportion de chaux que renferment ces derniers augmente, leur fusibilité diminue, d'où nécessité d'élever la température. Si l'on veut éviter de trop grands frais, consommation de gaz, détérioration du four, on a donc intérêt à déclasser [1] les coulées dès la

[1] C'est-à-dire à changer leur destination.

fusion, si cela *est possible;* il importe par suite d'être renseigné rapidement sur la teneur en soufre.

Les deux méthodes généralement utilisées en France sont :

a. La méthode Rollet : transformation du soufre en H^2S, dans un courant d'hydrogène, additionné d'un peu de gaz carbonique ($\frac{1}{4}$ en volume), à température voisine de 1100°; dosage volumétrique de H^2S par précipitation à l'état de Ag^2S, dans une liqueur *titrée* de NO^3Ag.

b. La méthode, dite *d'évolution*, attaque du métal par HCl; le gaz produit, additionné d'hydrogène et de gaz carbonique, traverse un tube de porcelaine chauffé au rouge; H^2S produit est transformé en ZnS ou CdS, qu'on dose iodométriquement.

La méthode Rollet, dont nous avons suivi l'application de très près, fournit d'excellents résultats, à condition seulement :

1° Que l'hydrogène, le gaz carbonique soient rigoureusement exempts d'impuretés telles que AsH^3, PH^3, H^2S, etc.

Par passage de ces gaz dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, et barbotage ultérieur dans des laveurs à MnO^4K, et à NO^3Ag, on les purifie convenablement.

2° Que la température soit assez élevée (1100° environ) et la limaille pas trop épaisse.

L'expérience demande environ 1 heure.

La méthode d'évolution est un peu plus rapide, mais elle nous a paru beaucoup plus délicate; l'attaque exige en effet un volume d'acide relativement grand (30^{cm^3} HCl à 22° B., 6^{cm^3} SO^4H^2 pour une prise de 5^g), or il est très rare que ces acides et en particulier HCl, qui distille dans la réaction, soient sans action sur l'iode; l'essai à blanc, même avec des acides purs, est loin d'être négligeable (évalué en soufre, il atteint facilement 0,010,

0,015 pour 100 et même davantage). Les résultats ont donc besoin d'être contrôlés de très près, et la méthode Rollet nous semble plus robuste.

Ces deux méthodes sont d'une application trop longue pour permettre de suivre une désulfuration. Le procédé que nous allons décrire nous a permis de renseigner la fabrication *en quelques minutes*, dans les mêmes conditions de rapidité que pour le manganèse, le phosphore, le carbone.

Nous brûlons le soufre dans un courant d'oxygène, *à très haute température* (1200° environ).

Dans ces conditions, on obtient tout le soufre à l'état de gaz sulfureux, qu'on dose par réaction sur une liqueur titrée d'iode [1].

L'appareil est des plus simples : le four qui sert à la combustion du carbone peut être utilisé à condition d'élever la température; l'oxygène industriel est simplement lavé dans une solution de potasse; le gaz sulfureux produit traverse un absorbeur à boules (du même type que celui déjà décrit), renfermant une solution d'iode.

Liqueurs utilisées. — La liqueur d'iode est telle que $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ de soufre ($1^g,586$ d'iode par litre).

L'iode non détruit est dosé avec une liqueur équivalente d'hyposulfite en présence d'amidon soluble; on obtient un virage très net, au vingtième de centimètre cube, malgré la dilution des liqueurs, grâce à l'emploi d'amidon soluble [2].

---

[1] A cette température, la dissociation de SO^3 est pratiquement complète; il n'y a pas recombinaison du gaz sulfureux et de l'oxygène dans les parties froides en raison de la vitesse du courant gazeux.

[2] On l'obtient commodément en chauffant pendant une demi-heure, à 180°-200°, de l'amidon avec un grand excès de glycérine (300^{cm^3} pour 10^g d'amidon).

Après refroidissement, on précipite l'amidon par l'alcool, on lave par décantation, on essore, on lave à l'alcool sur l'essoreuse, et l'on dissout le précipité *humide* dans l'eau bouillante.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — 1° *Essai à blanc.* — Le four étant à la température voulue, on fait d'abord passer un courant d'oxygène pendant une dizaine de minutes. On adapte ensuite au tube de porcelaine l'absorbeur à boules, renfermant 25^{cm^3} de liqueur d'iode. On maintient le courant d'oxygène (2 à 3 bulles à la seconde) pendant 7 minutes; on titre ensuite l'iode libre.

La différence avec la valeur trouvée dans le titrage *direct* donne l'essai à blanc; on s'assure par une deuxième expérience qu'il est constant. Il est en général de deux divisions, soit en soufre 0,002 pour 100 pour une attaque de 2^g.

2° *Dosage.*— On pèse 2^g, 3^g ou 4^g d'acier, que l'on place dans des nacelles *assez épaisses*, pour éviter qu'elles ne soient percées et collent au tube de porcelaine.

L'absorbeur étant mis en place, on introduit vivement la nacelle, *et l'on force le courant d'oxygène*, de façon à *maintenir* pendant toute l'expérience la même vitesse de dégagement (2 à 3 bulles à la seconde); la combustion, *très vive*, est accompagnée de lueurs, elle est complète en moins de 1 minute, et 4 à 5 minutes suffisent pour chasser SO^2 produit.

Expériences.

	Poids de la prise.	Méthode Rollet.	Méthode par combustion.	Méthode au SO^4Ba.
Acier Martin	3^g	0,042	0,040	0,043
		0,040	0,043	0,042
	3	0,023	0,025	»
	3	0,012	0,010	»
	3	0,032	0,032	0,030
	3	0,050	0,046	»

Précision. — Les résultats obtenus sont connus à 0,005 près; dans des dosages de réglage de fabrication on peut même négliger l'essai à blanc qui est de l'ordre de 0,002.

La durée totale d'une expérience, y compris le perçage et la pesée, est inférieure à 10 minutes.

Remarque. — Deux des dosages indiqués dans le Tableau ont été faits par précipitation du soufre à l'état de SO^4Ba.

Dans ce but on a d'abord séparé le soufre par la méthode de MM. Carnot et Goutal (dissolution du fer par CuCl. 2 KCl) (1); l'expérience a été faite sur 10^g d'acier.

III. — Dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques.

Les principales méthodes utilisées pour le dosage du manganèse dans les aciers et dans les fontes sont :

a. La méthode colorimétrique, applicable seulement aux aciers au carbone et aux fontes;

b. La méthode Volhard et ses modifications; nous montrerons qu'elle ne fournit de résultats précis que pour les teneurs en manganèse élevées, supérieures à 1 pour 100;

c. La méthode au chlorate, qui donne des résultats acceptables pour les teneurs en manganèse $\geqq 0,5$ pour 100.

Nous allons d'abord rappeler le principe de chacune de ces méthodes; nous étudierons plus longuement les deux dernières et nous développerons ensuite la méthode au persulfate, dont nous avons précisé l'application, et que nous avons étendue à *tous* les produits sidérurgiques.

a. Méthode colorimétrique. — Elle est basée soit sur la transformation du manganèse en MnO^4H, au moyen d'un oxydant tel que le tétraoxyde de bismuth ou l'oxyde de plomb, PbO^2; soit sur la transformation du manganèse à l'état de métaphosphate *manganique*, de couleur violet améthyste (méthode Osmond) (2).

---

(1) Chesneau, *Principes d'analyse* (Paris, Béranger, 1912, p. 469).

(2) *Bull. Soc. ch.*, t. XLIII, 1885, p. 66.

D'autre part, Bi^2O^4 est un produit relativement coûteux, et dont la régénération n'est pas facile.

Ces méthodes fournissent d'excellents résultats pour les teneurs en manganèse < 1 pour 100; aussi nous ne les étudierons pas.

La méthode utilisant l'oxydation du manganèse par PbO^2 est décrite dans Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques*, traduction, Paris, Dunod et Pinat, 1914, p. 147); l'oxydation du manganèse par Bi^2O^4 est décrite dans Chesneau (*Principes d'analyse*, Paris, Bérenger, 1912, p. 477).

Nous leur reprochons seulement :

1° De n'être pas assez rapides pour permettre de régler une fabrication : un dosage isolé demande de 30 à 45 minutes;

2° De n'être applicables qu'aux aciers au carbone, ce qui nécessite l'emploi simultané de plusieurs méthodes dans un même laboratoire.

b. Méthode Volhard. — Si l'on traite lentement une solution *neutre* de SO^4Mn, *chauffée presque à l'ébullition* par une solution de MnO^4K, il se produit, après chaque goutte, un précipité dense d'oxyde de manganèse, dont la formation peut être représentée par le schéma suivant :

$$Mn^2O^7.K^2O + 3MnO = K^2O + 5MnO^2.$$

Pratique du dosage. — On attaque 1^g ou 2^g d'acier spécial, ou $0^g,5$ de ferromanganèse par HCl à 22° B., on chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute 1^g environ de ClO^3K pour oxyder tout le fer, on fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur de chlore, en s'assurant à l'aide du ferricyanure de potassium que tout le chlorure ferreux est oxydé; on rajoute de l'eau bouillante, on neutralise la solution, soit par du carbonate de chaux *chimiquement pur* (méthode Volhard), soit par de l'oxyde de zinc en

suspension dans l'eau et exempt de matières organiques (modification de Wolff) [1]. Un léger excès de carbonate de chaux ou d'oxyde de zinc est nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui se forme pendant le titrage, d'après :

$$(1)\quad 3\,MnCl^2 + 2\,MnO^4K + 2\,H^2O = 2\,KCl + 5\,MnO^2 + 4\,HCl.$$

Pour le titrage, on emploie la même solution de MnO^4K que pour le dosage du fer ($1^{cm^3} = 0^g,010$ Fe).

D'après l'équation (1), *pour obtenir le titre en manganèse, il faut multiplier par* 0,2952 *le titre du* MnO^4K *en fer.*

La fin du titrage est assez délicate à saisir, en raison du précipité en suspension; on doit verser le permanganate lentement, agiter la liqueur presque bouillante, laisser rassembler le précipité et observer la liqueur surnageante; quand tout le manganèse est oxydé, elle se colore en rose.

Critique. — La méthode précédente convient pour les fers et les aciers renfermant plus de 1 pour 100 de manganèse, mais n'est pas recommandable pour les teneurs inférieures.

1° Nous allons montrer que pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire d'adopter un coefficient empirique, *variable avec la teneur en manganèse.*

Pour déterminer ce coefficient, nous sommes parti de la liqueur de base de MnO^4K servant au dosage du fer ($1^{cm^3} = 0^g,010$ Fe) [2]. Dans tout ce travail, cette liqueur jouera un rôle important.

---

[1] *Stahl und Eisen*, 1891, p. 377.

[2] On obtient cette liqueur en dissolvant $5^g,650$ MnO^4K chimiquement pur dans 1 litre d'eau.

L'analyse de ce sel a fourni pour $0^g,574$ MnO^4K $\left\{\begin{matrix} 0^g,277 \\ 0^g,275 \end{matrix}\right.$ de Mn^3O^4, ce qui correspond en manganèse à $0^g,1983$ (théorique 0,1987).

En traitant à chaud un volume connu de MnO^4K par HCl, on obtient une liqueur de $MnCl^2$ renfermant une teneur connue en manganèse; le manganèse est ensuite dosé par la méthode précédente (la neutralisation a été effectuée par le carbonate de chaux).

Volume de MnO^4K traité.	Pourcentage de manganèse correspondant, calculé pour une prise de 1g.	MnO^4K utilisé pour le titrage.	Titre en manganèse de la liqueur de permanganate.
cm³		cm³	
16,9.....	5 %	16,5	0,303
33,8.....	10	32,7	0,305
50,7.....	15	48,8	0,307
67,6.....	20	64,4	0,310

Ainsi, le titre du permanganate à adopter varie avec la teneur en manganèse de l'échantillon, croît avec elle, et est, dans tous les cas, supérieur au coefficient déduit de l'équation (1) donnée habituellement : il est vraisemblable que l'oxyde de manganèse précipité n'est pas entièrement MnO^2. Ce dernier étant à fonction acide peut donner, avec les bases des combinaisons salines, $x\,MnO^2.y\,RO$, *où R peut être du manganèse;* dans cette hypothèse, tout le manganèse n'est pas oxydé à l'état de MnO^2, et le coefficient, 0,295, calculé d'après l'équation (1), est trop faible.

2° *La méthode n'offre aucune sensibilité.* — En effet, le virage n'est certain qu'à 2 ou 3 divisions; ce qui représente 0,060 à 0,090 Mn pour 100 environ; d'autre part, *comme la réaction ulilisée n'est pas spécifique*, si le carbonate de chaux, l'oxyde de zinc, ne sont pas rigoureusement exempts de matières organiques, l'erreur absolue commise peut dépasser facilement, de ce chef, 0,100 Mn pour 100.

La méthode n'est donc pas du tout recommandable

pour les aciers spéciaux à teneur $< 0,5$ pour 100, même si l'attaque est faite sur 4^g.

Nous donnons, par exemple, l'analyse comparée de quelques aciers traités par la méthode Volhard, et par la méthode au persulfate, que nous proposons plus loin, et dont *l'exactitude a été contrôlée sur des liqueurs synthétiques.*

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Acier à 0,750 Cr.....	0,150	0,280
	0,180	0,270
Acier à 1,5 Cr.....	0,175	0,310
	0,120	0,290
Acier à 3,5 Cr, 18 W, 1 V.	0,100?	0,160
	0,080?	0,150

Dans le cas des aciers au manganèse, des ferromanganèses, des silicospiegels, elle fournit par contre d'excellents résultats.

Par exemple, acier au manganèse (C : 1,210) :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Manganèse pour 100.....	12,3	12,3
	12,2	12,25

c. Méthode au chlorate. — La méthode au chlorate est la méthode la plus généralement suivie pour la détermination du manganèse dans les aciers spéciaux, aciers au chrome, nickel, tungstène, etc.

A la solution *fortement nitrique* (80^{cm^3} NO^3H à 24° B. pour 1^g d'acier), on ajoute, à l'ébullition, du chlorate de potassium. Le manganèse est précipité à l'état d'oxyde; on le sépare par filtration; on incinère le filtre [1], on dis-

[1] Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques, loc. cit.*, p. 137) dissout le précipité d'oxyde de manganèse humide dans un volume connu de SO^4Fe, auquel on a ajouté une quantité convenable d'acide sulfurique, MnO^2 est ensuite transformé en SO^4Mn.

sout l'oxyde de manganèse dans HCl et l'on dose le manganèse colorimétriquement, soit par le procédé Osmond, soit par le procédé au tétraoxyde de bismuth.

En Amérique, dans un grand nombre de laboratoires [1], au lieu de précipiter le manganèse d'abord, on sépare le chrome, par précipitation par CO^3Ba, CO^3Cd, ou MgO; et dans la liqueur filtrée on dose le manganèse par le procédé au tétraoxyde de bismuth.

Nous avons traité par la méthode au chlorate et par la méthode au persulfate décrite plus loin les échantillons déjà traités par la méthode Volhard; le dosage de MnO^2 précipité a été fait par la méthode Osmond.

Nous donnons les résultats comparés.

	Méthode Volhard.	Méthode au chlorate.	Méthode au persulfate.
Acier à 0,750 Cr.....	0,150	0,180	0,280
	0,180	0,210	0,270
	»	0,230	»
Acier à 1,5 Cr.....	0,175	0,240	0,310
	0,120	0,215	0,290
	»	0,260	»
Acier à 3,5 Cr, 18 W, 1 V.	0,100?	0,060	0,150
	0,080?	0,080	0,170
Acier à 0,5 Cr.....	0,480	0,530	0,570
	0,450	0,550	0,580
Fonte Thomas à 2,1 P...	0,091	0,150	0,210
» à 1,75 P..	1,215	1,330	1,320
» à 1,76 P..	1,880	1,940	1,900

[1] Le Bureau of Standards de Washington a pris l'initiative de préparer un certain nombre d'aciers comme échantillons types. Ces aciers ont été analysés non seulement par le laboratoire du Bureau of Standards, mais par les principaux laboratoires industriels des États-Unis (Midvale Steel C°, Carnegie Steel C°, Crucible Steel C°, etc.).

Les certificats d'analyses, en même temps que les méthodes utilisées, sont envoyés avec les échantillons types.

Le Tableau précédent montre que les résultats obtenus par la méthode au chlorate sont plus voisins de ceux que fournit la méthode au persulfate que les résultats de la méthode Volhard [1].

Quand la teneur en manganèse croît, la méthode au chlorate fournit les mêmes résultats que la méthode au persulfate.

La méthode au chlorate nous semble donc supérieure à la méthode Volhard pour la détermination du manganèse dans les aciers spéciaux.

Toutefois, dans les teneurs $< 0,5$ pour 100, on obtient des résultats trop faibles et d'ailleurs *pas très fidèles*, l'écart maximum pouvant dépasser 0,050.

Nous croyons intéressant à ce propos de donner ci-dessous les analyses d'aciers types du Bureau of Standards, faites dans plusieurs laboratoires différents d'Amérique et publiées par le *Department of Commerce*.

1° Acier au chrome, nickel (Cr 0,89; Ni 1,62) :

Mn : 0,263 0,220 0,186 0,204 0,206 0,187 0,230
(moyenne 0,214 pour 100).

L'écart maximum atteint 0,077 pour 100.

2° Acier au chrome, tungstène (Cr 3,45; W 19,55) :

Mn : 0,130 0,140 0,170 0,170 0,150 0,180 0,160 0,170
(moyenne 0,158).

L'écart maximum atteint 0,050.

3° Acier au chrome, vanadium (Cr 1,34; V 0,18) :

Mn : 0,555 0,576 0,530 0,550 0,560 0,565 0,600 0,586
(moyenne 0,565).

L'écart maximum atteint 0,045

---

[1] Sauf pour l'acier au chrome, tungstène, vanadium, mais le dosage par la méthode Volhard, non spécifique, ne peut être affirmé pour de si faibles teneurs.

Les résultats ci-dessus montrent que la méthode suivie habituellement, pour doser le manganèse dans les aciers spéciaux, est très délicate et ne fournit que des résultats très approchés. Tandis que les bulletins d'analyse du manganèse dans les *aciers au carbone* n'enregistrent que des écarts maxima très faibles, de l'ordre de 0,015, les écarts des divers dosages des aciers spéciaux sont beaucoup plus grands.

Nous croyons devoir attribuer ces écarts à la difficulté de la séparation du chrome ou du manganèse.

Par exemple, dans la méthode au chlorate, nous attribuons le déficit en manganèse, dans le cas des faibles teneurs, à la précipitation incomplète du manganèse; quand la teneur croît, la précipitation est favorisée par entraînement et devient complète.

Si l'on sépare le chrome par CO^3Ba, CO^3Cd, MgO, le précipité retient des traces de manganèse et dans la liqueur filtrée on ne retrouve pas tout le manganèse; nous expliquons ainsi l'infériorité des résultats ci-dessous :

	Moyenne du Bureau of Standards.	Moyenne de la méthode au persulfate.
1° Acier au Ni, Cr (Ni 1,62 ; Cr 0,890)	0,214	0,280
2° Acier au Cr, W (Cr 3,45; W 19,55)	0,158	0,190
3° Acier au Cr, V (Cr 1,34; V 0,180)	0,565	0,620

Les résultats fournis par la méthode au persulfate sont plus élevés que la moyenne des analyses du Bureau of Standards et *très voisins des chiffres les plus élevés fournis dans ces analyses.*

L'étude des méthodes précédentes nous a conduit à rechercher un procédé de dosage applicable à la fois aux aciers spéciaux et aux aciers au carbone, et sans sépara-

tion préalable du chrome ou du manganèse; on peut espérer *a priori* qu'un dosage direct du manganèse, sans aucune séparation, fournira des résultats à la fois plus rapides et plus précis.

Nous avons repris la méthode au persulfate déjà décrite et employée depuis quelques années dans un certain nombre de laboratoires, pour le dosage du manganèse *dans les aciers au carbone* (1), *ou dans les aciers spéciaux, mais après séparation préalable du manganèse ou du chrome.*

Nous avons appliqué cette méthode à tous les aciers spéciaux, *sans faire aucune séparation*, nous l'avons étendue à tous les produits sidérurgiques; enfin elle nous a permis un dosage original du chrome à la suite du dosage du manganèse sur la même prise.

Le procédé opératoire habituellement décrit pour les aciers au carbone ne nous a pas paru exact, nous donnerons les conditions d'application correctes de la méthode.

Méthode au persulfate.

Principe. — Le manganèse est transformé en acide permanganique par le persulfate d'ammoniaque en présence d'un catalyseur, le nitrate d'argent.

Si l'on traite à l'ébullition une liqueur de manganèse faiblement acide, par le persulfate d'ammoniaque, on précipite le manganèse à l'état de $Mn\,O^2$. C'est la méthode de dosage du manganèse de von Knorre (2).

Si l'on ajoute au milieu, *nitrique* ou *sulfurique*, un sel d'argent, le manganèse au lieu de précipiter est transformé en $Mn\,O^4\,H$.

---

(1) Elle est signalée dans Ledebur (*loc. cit.*, p. 143), dans Chesneau (*Principes d'analyse*, Paris, Bérenger, 1912, p. 478); quelques dosages des échantillons types fournis par le Bureau of Standards ont été faits par cette méthode.

(2) Ledebur, *Les laboratoires sidérurgiques* (*loc. cit.*, p. 47).

C'est Proctor Smith [1] le premier qui a eu l'idée d'ajouter le nitrate d'argent, Rubricius [2], Wdowiszewski ont successivement critiqué et modifié le procédé opératoire de Proctor Smith.

Les conditions du dosage décrites par Wdowiszewski [3] comme seules exactes sont les suivantes :

« On dissout à chaud $0^g,2$ d'acier dans 20^{cm^3} de NO^3H de densité 1,1 ; après dissolution, on ajoute 10^{cm^3} d'une solution de NO^3Ag décinormale et 1^{cm^3} à $1^{cm^3},5$ d'une solution saturée de persulfate d'ammoniaque, on fait alors *bouillir 5 à 8 minutes*, jusqu'à disparition des bulles d'oxygène; on étend de 200^{cm^3} à 300^{cm^3} d'eau froide, et l'on titre avec une solution d'arsénite de soude. »

Ledebur (*Les laboratoires sidérurgiques*, *loc. cit.*, p. 144) dissout l'acier ou la fonte dans l'acide sulfonitrique, il ajoute ensuite 10^{cm^3} d'une solution de NO^3Ag (60^g au litre), 15^{cm^3} d'une solution de persulfate d'ammoniaque (60^g au litre); *il chauffe jusqu'à ce que le persulfate libre soit décomposé.*

Kunze (*Revue de Métallurgie*, Extraits, 1909, p. 116; *Chem. Ztg*, 1905, p. 107) critique le mode opératoire précédent, en indiquant que l'ébullition prolongée entraîne des résultats bien trop faibles (0,12, 1,2, 2,33, 8,16, au lieu de 0,46, 1,5, 3,84, 11,28). Il conseille « de chauffer de façon modérée », ce qui nous paraît assez imprécis.

Il est évident que les résultats indiqués par Kunze sont franchement mauvais. Nous nous sommes assuré qu'en effet, par une ébullition prolongée, on obtenait des résultats très variables.

---

(1) *Rev. Métall.* Extraits, 1905, p. 422.

(2) *Stahl und Eisen*, 1905, p. 890; *Rev. Métall.* Extraits, 1905, p. 50; 1910, p. 591; 1908, p. 712.

(3) *Rev. Métall.* Extraits, 1908, p. 712. Le mode opératoire décrit dans Chesneau (*Principes d'analyse*, *loc. cit.*) est celui de Wdowiszewski.

Un même acier a été traité plusieurs fois d'après la technique de Wdowiszewski, la durée d'ébullition a varié de 1 à 8 minutes.

Durée de l'ébullition.	Volume de liqueur arsénieuse utilisé pour la réduction.
1 minute	6,8
3 »	5,6
5 »	4,5
8 »	3,45

Dans ces conditions, il est impossible de faire un dosage.

L'ébullition est accompagnée d'une réaction secondaire, qui entraîne la réduction de $Mn\,O^4\,H$ formé.

Dans le procédé opératoire que nous avons mis au point, et qui sera légitimé plus loin par de nombreuses expériences, nous évitons non seulement l'ébullition, mais même la décomposition apparente du persulfate (dégagement d'oxygène).

A cet effet, la liqueur d'attaque refroidie à 50°-60°, par addition d'eau, est simplement placée au bain-marie (70°) pendant quelques minutes, après que l'on a ajouté le nitrate d'argent et le persulfate.

Pour le titrage nous utilisons, comme Rubricius, l'acide arsénieux.

La liqueur arsénieuse est établie de façon à donner directement le pourcentage en manganèse par simple lecture du volume versé; 1^{cm^3} de cette liqueur doit donc représenter en valeur absolue $0^{mg},2$ Mn.

Nous montrerons plus loin que la réaction de réduction du $Mn\,O^4\,K$, par $As^2\,O^3$, ne correspond pas à une équation simple; on ne peut donc pas calculer *a priori* le titre *en* $As^2\,O^3$, tel que 1^{cm^3} de la liqueur représente $0^{mg},2$ Mn.

Par tâtonnements, nous avons vérifié que la liqueur renfermant $0^g,645$ $As^2\,O^3$ pur par litre [1], correspond

[1] Pour l'obtenir, on dissout dans une lessive alcaline froide ou

volume à volume (à 1 pour 100 près en valeur relative) à la liqueur de MnO^4K, telle que $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn.

Pour faire le titrage nous versons l'acide arsénieux dans le permanganate, et non l'inverse (1).

Dans ces conditions, à 1^{cm^3} de la liqueur arsénieuse correspond 1^{cm^3} de la liqueur de MnO^4K, comme le montre le Tableau ci-dessous :

Liqueur arsénieuse : $1^{cm^3} = 0^{mg},645\ As^2O^3$.
Liqueur de MnO^4K : $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn.

Volume de liqueur arsénieuse.	Volume de MnO^4K.
cm^3	cm^3
6,15	6,1
6,25	6,2
10,15	10
10,1	10
15,1	15
15,15	15
20,25	20
20,3	20,1

Les essais précédents ont été faits dans les mêmes conditions d'acidité, soit 10^{cm^3} NO^3H de densité 1,10 dans 100^{cm^3} de liqueur environ.

Si, au contraire, on verse le permanganate dans l'acide arsénieux, on obtient des résultats variables avec la vitesse d'écoulement; si le permanganate est versé très rapidement dans la liqueur arsénieuse, on trouve que les deux liqueurs se correspondent à peu près exactement; si, au contraire, on le verse goutte à goutte, le volume de MnO^4K versé jusqu'à l'apparition de la teinte rose est

---

tiède, $0^g,645$ de As^2O^3 *pur;* on neutralise l'alcali en excès, en présence de phtaléine, avec l'acide sulfurique; et l'on étend à 1 litre.

La liqueur ainsi préparée se conserve des mois sans altération.

(1) Nous indiquons plus loin pourquoi.

inférieur au volume d'acide arsénieux; l'écart est d'autant plus grand que la vitesse d'écoulement est plus petite. C'est ce que montre le Tableau suivant :

Valeur de la liqueur arsénieuse.	Volume de MnO^4K.	Vitesse moyenne d'écoulement (nombre de gouttes à la seconde).	Erreur relative calculée par rapport au titrage correct.
cm³	cm³		
10,10.....	9,95	0,5	1,7 %
6,3.....	6,05	6	2,5
6,2.....	5,85	3,3	6,1
10,25.....	10,10	20	1,5
9,95.....	9,35	3,2	6,4
14,8.....	13,7	2,8	8
14,95.....	14	4	6,8

Il en résulte que si l'on emploie MnO^4K comme liqueur de retour [1], on devra s'astreindre à n'en verser que quelques centimètres cubes; dans ces conditions, l'égalité de correspondance des deux liqueurs reste vraie à une approximation suffisante.

Équation de réduction. — Ledebur, dans le manuel déjà cité (*loc. cit.*, p. 143), donne l'équation de réduction suivante :

$$(1) \qquad 4MnO^4H + 10As(OH)^3 + 8NO^3H = 10AsO^4H^3 + 4(NO^3)^2Mn + 6H^2O.$$

D'après cette réaction, le manganèse passerait entièrement à l'état d'oxyde manganeux.

En réalité, on obtient à la fois un sel d'oxyde manganeux incolore et un sel d'oxyde brun de manganèse; ce dernier précipite rapidement quand la réduction est faite en milieu neutre, plus lentement quand le milieu

[1] Nous verrons plus loin que nous l'utilisons dans le dosage du chrome.

est très acide. Les expériences suivantes montrent l'influence de l'acidité sur la précipitation de MnO^2.

Au même volume de liqueur de permanganate du dosage du fer, 5^{cm^3}, soit $9^{mg},82$ *de manganèse*, on a ajouté des volumes variables d'acide azotique à 36° B. non nitreux, et des volumes d'eau convenables de façon à avoir la même concentration en manganèse dans chaque essai. Après titrage par l'acide arsénieux, les liqueurs ont été abandonnées 24 heures, puis filtrées : le précipité d'oxyde de manganèse, calciné, a été dissous dans l'acide azotique additionné d'un peu de nitrite de soude, puis réoxydé par la méthode au persulfate.

Liqueur arsénieuse : $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn.

lume d'eau.	Volume de NO^3H à 36° B.	Volume de liqueur arsénieuse utilisée pour le titrage.	Volume de liqueur arsénieuse utilisée pour doser l'oxyde précipité.	Manganèse précipité à l'état d'oxyde MnO^2.	Pourcentage du manganèse précipité à l'état de MnO^2.
cm³	cm³	cm³	cm³	mg	
15	0	48,7 (1)	38,2	7,64	78 %
14	1	49,9	31,5	6,3	64
10	5	50	16,8	3,36	34
5	10	50,1	2,8	0,56	5,6
0	15	50	1,3	0,26	2,6

Ainsi, en milieu neutre (expérience n° 1), la plus grande partie du manganèse a précipité à l'état d'oxyde brun; dès la fin du titrage, la liqueur est déjà nettement trouble, dans ce cas.

La réaction indiquée par Ledebur n'est donc pas seule à se produire; la réaction

$$(2) \qquad 3As^2O^3 + 2Mn^2O^7 = 3As^2O^5 + 4MnO^2$$

se produit en même temps.

(1) Dans l'essai n° 1 (milieu neutre), le virage se saisit difficilement.

Remarques. — 1° La liqueur provenant de la filtration de l'oxyde brun de manganèse déposé au bout de 24 heures est parfaitement *incolore* dans le cas des expériences n°s 2 et 1; elle est encore jaune verdâtre dans les essais suivants (1); la teinte jaune verdâtre obtenue dans le titrage serait donc due aux sels de bioxyde de manganèse.

2° Si l'on effectue la réduction en milieu phosphorique, la liqueur se colore lentement en violet améthyste; on obtient un sel manganique, par réaction de l'oxyde $Mn\,O^2$ sur $Mn\,O$; on sait que le phosphate manganique, *très stable*, se forme facilement.

Proportion des réactifs (persulfate d'ammoniaque, nitrate d'argent) *à employer :*

1° *Persulfate.* — Les proportions indiquées par Wdowiszewski, soit 1^{cm^3} à $1^{cm^3},5$ d'une solution saturée à froid, nous ont paru excellentes dans tous les cas (soit $0^g,7$ à 1^g environ de persulfate solide) (2).

Nous verrons que si la concentration en nitrate d'argent est convenable, la réoxydation après le titrage est lente et que, par conséquent, l'excès de persulfate n'est pas gênant.

2° *Nitrate d'argent.* — La concentration en nitrate d'argent doit être proportionnelle à la teneur en manganèse.

Les essais qui suivent, faits d'après le mode opératoire

---

(1) Si l'on abandonne plus longtemps ces liqueurs, on constate une précipitation progressive d'oxyde de manganèse.

(2) Pour la détermination de la solubilité de ce sel, nous avons dosé le persulfate, en oxydant un volume connu d'une solution fraîche de sel de Mohr (au bain-marie à 50°, en atmosphère carbonique). Le sel ferrique obtenu a été titré à l'aide du chlorure titaneux.

qui sera décrit plus loin, montrent comment doit varier la concentration en NO^3Ag.

Au même essai renfermant 10^{cm^3} d'une liqueur titrée de nitrate de manganèse, représentant 1 pour 100 de Mn [1], 5^{cm^3} d'acide azotique à 24° B. et $1^{cm^3},5$ de la solution saturée à froid de persulfate, on a ajouté des volumes croissants de nitrate d'argent décinormal.

Volume de NO^3Ag $\frac{N}{10}$.		Titrage de MnO^4H.
cm³		
1.....	Précipitation partielle de MnO^2	0,80 %
2.....	»	0,86
3.....	Liqueur claire	1,01
4.....	»	1,01
5.....	»	1,00

Ainsi, quand la concentration en nitrate d'argent est trop faible, tout le manganèse n'est pas oxydé à l'état d'acide permanganique; une partie précipite à l'état de MnO^2; pour les teneurs courantes en manganèse des aciers, il suffit d'employer 3^{cm^3} à 5^{cm^3} environ de nitrate d'argent décinormal.

Quand la teneur en manganèse croît jusqu'à 3 pour 100 environ, on obtient une oxydation complète [2] en employant $0^{cm^3},5$ de nitrate d'argent normal par pour 100 de manganèse (il est préférable d'employer dans ce cas une solution approximativement normale de NO^3Ag, pour ne pas diluer à l'excès).

Si l'on utilise les proportions indiquées de nitrate d'argent et de persulfate, la réoxydation après titrage est lente et ne commence que plusieurs minutes après le dosage; ce dernier reste donc très précis.

---

[1] Nous en indiquons la préparation plus loin.

[2] Il arrive parfois que de l'oxyde de manganèse précipite, puis se redissolve.

Remarque. — *Cas des fortes concentrations en manganèse.* — Même si l'on augmente la concentration de la liqueur en nitrate d'argent, le manganèse précipite partiellement pour les teneurs > 3 pour 100 environ; Ledebur, signalant le fait (*loc. cit.*, p. 145), indique que pour cette raison le procédé ne peut donner que la teneur approximative des spiegels et des ferromanganèses.

Nous avons réussi à éviter la précipitation du bioxyde de manganèse, même dans le cas des *concentrations en manganèse de* 50 *pour* 100, bien que l'oxydation soit effectuée sur la prise entière de $0^g,2$.

En ajoutant à la liqueur d'attaque 1^{cm^3} à 2^{cm^3} d'acide fluorhydrique, avant le nitrate d'argent et le persulfate, il ne précipite pas d'oxyde de manganèse.

Nous donnerons plus loin des exemples de dosage d'aciers au manganèse (12 pour 100), de minerais (18 pour 100, 50 pour 100). L'acide fluorhydrique retarde seulement un peu l'oxydation; des précisions à ce sujet seront indiquées dans le mode opératoire.

Vérifications de la méthode. — Nous avons vérifié la méthode d'abord sur des liqueurs de nitrate de manganèse de teneur connue, puis sur les mêmes liqueurs, additionnées de nitrate ferrique obtenu par dissolution de fer électrolytique ($Mn < 0,005$ pour 100).

Liqueur de $(NO^3)^2Mn$. — Nous préparons la liqueur de base de $Mn\,O^4K$, déjà signalée (p. 18).

102^{cm^3} de cette liqueur, mesurés très exactement, sont réduits par le nitrite de potasse, en milieu nitrique; on fait bouillir la liqueur pour chasser les vapeurs nitreuses; après refroidissement, on étend à 1 litre.

Les 102^{cm^3} de la liqueur de base employés correspondent à 102^{mg} de fer, et renferment par conséquent 100^{mg} de manganèse $\left(\frac{Mn}{Fe} = \frac{55}{56}\right)$.

Par suite, 1^{cm^3} de la liqueur de nitrate de manganèse renferme $0^{mg},2$ Mn et correspond à 0,100 Mn pour 100 si l'attaque est de $0^g,2$.

Voici quelques résultats :

Volume de la liqueur de $(NO^3)^2Mn$. $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn.	Mn pour 100 (prise de $0^g,2$).	Volume de la liqueur arsénieuse.
cm³		cm³
2	0,2	2,1
5	0,5	5,05
10	1	10,15
15	1,5	15,1

Le titrage s'effectuant à une goutte, ou au moins à une division, l'accord est excellent; on peut affirmer qu'on retrouve le manganèse mis au début de l'expérience au $\frac{1}{100}$ en valeur relative.

(Les liqueurs ont été mesurées avec des burettes contrôlées, permettant de lire le vingtième de centimètre cube.)

Essais synthétiques avec fer. — A chaque essai, identique aux précédents, on a ajouté une solution de nitrate ferrique provenant de l'attaque de fer électrolytique (Mn pour 100 $<$ 0,005) et correspondant à une prise de $0^g,2$.

Volume de la liqueur de $(NO^3)^2Mn$.	Mn pour 100.	Volume de la liqueur arsénieuse.
cm³		cm³
2	0,2	2,1
5	0,5	5,2
10	1	10,15
15	1,5	15,2

Mode opératoire : 1° Attaque. — *Aciers au carbone.* — On attaque à chaud $0^g,2$ d'acier par 20^{cm^3} de NO^3H de densité 1,1; la dissolution finie, on ajoute 1^{cm^3} environ de solution saturée à froid de persulfate d'ammoniaque,

on fait bouillir quelques minutes jusqu'à cessation de dégagement de gaz; les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz, le carbure restant dans le cas des aciers riches en carbone, sont entièrement détruits. On obtient une liqueur parfaitement claire.

Aciers spéciaux. — On réalise l'attaque des aciers spéciaux, *même des aciers à outils*, dans les mêmes conditions de rapidité.

a. Aciers sans tungstène. — L'attaque de ces aciers réussit en général par addition à l'acide azotique de quelques centimètres cubes de persulfate; quelques gouttes de HF achèvent l'attaque, si elle est plus difficile.

b. Aciers au tungstène. — Les aciers au tungstène (18 pour 100 W) s'attaquent *instantanément*, en ajoutant à l'acide azotique bouillant quelques gouttes de HF. L'acide tungstique ne précipite pas, à moins que la liqueur ne soit chauffée longtemps.

Les seuls aciers, dont l'attaque ait demandé plus de 10 à 15 minutes, sont des aciers très carburés ($0,5 < C$ à 1 pour 100) et *à haute teneur en chrome;* dans ce cas, en abandonnant à l'étuve (50°) la liqueur d'attaque ($NO^3H + HF$), on obtient une attaque complète en quelques heures [1].

2° Oxydation. — La liqueur d'attaque est refroidie par addition d'environ 30^{cm^3} d'eau. On ajoute ensuite 5^{cm^3} de NO^3Ag décinormal, 1^{cm^3} environ de solution saturée de persulfate; on place le becher au bain-marie (70°) si l'on veut un dosage rapide; ou on l'abandonne à la température ordinaire si l'on effectue tous les titrages en série.

---

[1] Les aciers très riches en chrome et plus carburés ne sont attaqués complètement que par fusion au peroxyde de sodium.

L'oxydation au bain-marie est complète en quelques minutes (2 à 3 minutes), *comptées à partir de l'instant où la teinte violette apparaît.*

Si l'on a employé *de l'acide fluorhydrique, elle est retardée;* on maintient dans ce cas le becher une dizaine de minutes au bain-marie (si l'acier renferme du chrome, celui-ci s'oxyde en général le premier).

Dans le cas des aciers au carbone, la teinte de la liqueur est celle du permanganate en solution étendue.

Il en est de même pour les aciers au tungstène, molybdène, vanadium. Si l'acier renferme du chrome, la teinte est grenadine, d'autant plus jaune que la teneur en chrome est plus élevée et la teneur en manganèse plus faible. Même des *traces de manganèse* de l'ordre de 0,030 pour 100 sont très visibles dans un acier à 3 pour 100 de chrome; on s'en rend compte facilement en comparant l'échantillon à une liqueur de chromate pur.

3° Titrage. — 1° Dans le cas des *aciers au carbone*, la fin de la réduction est annoncée par la disparition de la teinte rose; pour les teneurs $< 0,3$ pour 100 environ, la liqueur devient pratiquement incolore; dans le cas des teneurs plus élevées, on obtient une teinte jaune verdâtre.

2° Dans le cas des *aciers spéciaux ne renfermant pas de chrome*, le virage est le même.

Si l'acier renferme du chrome, la limite de la réduction de MnO^4H est annoncée par le virage au *jaune franc du chromate* (1); ce virage se saisit facilement avec un peu d'habitude.

Nous donnons ci-dessous d'autres vérifications qui nous ont permis d'établir l'exactitude de la méthode, en particulier dans le cas des aciers au chrome.

---

(1) Les aciers au chrome renferment en général peu de manganèse, moins de 0,5 pour 100. La réduction de MnO^4H ne produit donc qu'une teinte jaune insensible.

1° *Aciers au carbone.* — Nous avons donné plus haut des essais synthétiques; voici quelques résultats de dosage d'aciers, comparés à ceux que fournit la méthode colorimétrique (procédé Osmond) :

	Méthode au persulfate.	Méthode Osmond.
Aciers Martin.....	0,7r	0,70
	1,15	1,05
	0,59	0,57

Remarque. — Au lieu de titrer l'essai obtenu, on peut le doser colorimétriquement, en utilisant comme échantillons types des liqueurs de $Mn\,O^4\,K$.

2° *Aciers spéciaux.* — Pour nous assurer que la fin de la réduction de $Mn\,O^4\,H$ était bien indiquée par le virage au *jaune franc* du chromate, nous avons fait d'une part des essais synthétiques, avec des liqueurs de chrome et de manganèse; d'autre part nous avons séparé préalablement le manganèse par des procédés indiqués plus loin, puis dosé le manganèse précipité par la méthode au persulfate.

a. Essais synthétiques avec fer électrolytique :

Liqueur de manganèse :

$1^{cm^3} = 0^{mg},2\,Mn = 0,100\,Mn$ pour 100 (prise de $0^g,2$);

Liqueur de chrome :

$1^{cm^3} = 0^{mg},2\,Cr$ (1) $= 0,100\,Cr$ pour 100 (prise de $0^g,2$).

---

(1) Nous indiquerons plus loin (p. 79), à propos du dosage du chrome, la confection de cette liqueur.

Volume de la liqueur de manganèse.	Volume de la liqueur de chrome.	Manganèse pour 100.
cm³ 0,5	cm³ 30	0,030 0,050
1	30	0,110 0,130
3	7	0,290 0,310
3	15	0,310 0,330
6	5	0,58 0,60
10	15	1,02 1,01

L'erreur de virage est d'environ une division, soit 0,010 Mn pour 100. Les chiffres obtenus sont donc très acceptables et permettent d'espérer un dosage connu au $\frac{2}{100}$ ou $\frac{3}{100}$, en valeur relative; cette approximation est tout à fait suffisante au point de vue industriel et supérieure à celles que donnent les méthodes que nous avons étudiées au début. Le virage est évidemment moins net dans le cas des très faibles teneurs en manganèse, alliées à des teneurs en chrome ≥ 3 pour 100; le dosage obtenu est néanmoins intéressant, car il permet non seulement *d'affirmer la présence du manganèse*, mais d'en donner une valeur très approximative, tandis que les autres méthodes ne fournissent aucun résultat certain dans ce cas, ainsi que nous l'avons montré.

b. Séparation préalable du manganèse. — Pour séparer le manganèse, nous avons employé les deux procédés suivants :

1° Dans le cas de limaille *finement pulvérisée*, on attaque

par le peroxyde de sodium en *creuset de porcelaine* (1); à la reprise par l'eau, après ébullition, *tout* le manganèse reste sur le filtre; par lavage avec de l'eau alcaline, on élimine la presque totalité du chrome. Le précipité humide se dissout très facilement dans NO^3H étendu et bouillant; en ajoutant un peu de nitrite de soude, on s'assure de la dissolution complète du manganèse; on oxyde ensuite par le procédé au persulfate.

2° Si la limaille ne peut pas être pulvérisée, on attaque par NO^3H et ClO^3K, le chrome est oxydé à l'état de chromate; on précipite, à l'ébullition, le manganèse et le fer par l'ammoniaque, *additionnée de quelques grammes de persulfate d'ammoniaque* (2); on lave le précipité à l'eau bouillante, on le dissout humide comme précédemment, etc.

Nous avons appliqué ces méthodes à quelques aciers du Bureau of Standards, où nous avons d'une part séparé le manganèse et, de l'autre, dosé *directement* ce dernier.

	Dosage direct.	Dosage après séparation du manganèse.	Moyenne du Bureau of Standards (*voir* p. 23).
Acier au chrome, tungstène (Cr 3,45; W 19,55)	0,200	0,195	0,158
	0,180	0,190	»
	0,190	»	»
Acier au chrome, vanadium (Cr 1,340; V 0,180)	0,630	0,600	0,565
	0,610	0,610	»
	0.620	»	»

Extension de la méthode a tous les produits sidérurgiques. — Nous allons montrer que la méthode

(1) On doit éviter d'employer les capsules de nickel qui renferment du manganèse.

(2) Cette réaction rappelle celle qu'a décrite M. Carnot (précipitation par l'eau oxygénée, en milieu alcalin).

au persulfate est applicable à tous les produits sidérurgiques.

1° *Fontes, ferrospiegels, ferrosiliciums à* 10 *pour* 100. — L'attaque est facilitée par l'addition de HF (1^{cm^3} à 2^{cm^3}) *à l'ébullition* et de 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de persulfate.

En raison de la teneur plus élevée en manganèse, on utilise une solution *normale* de NO^3Ag, à raison de $0^{cm^3},5$ pour 1 pour 100 de manganèse dans la prise ($0^g,2$).

Pour le titrage, on dilue à 200^{cm^3} ou 300^{cm^3} suivant la teneur en manganèse, en ajoutant 10^{cm^3} à 15^{cm^3} NO^3H concentré *non nitreux;* grâce à cette addition, le virage est plus net, le sel de bioxyde de manganèse formé étant plus stable (*voir* p. 45).

Exemples :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Spiegels.....	10,1	10
	8,3	8,4
	12	12,1

2° *Aciers au manganèse* (12 pour 100). — On attaque $0^g,2$ par 20^{cm^3} NO^3H de densité 1,1; on oxyde le carbone en suspension par le persulfate; on refroidit la liqueur et l'*on y ajoute* 1^{cm^3} *à* 2^{cm^3} *de* HF, 6^{cm^3} NO^3Ag *normal* et 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de persulfate. On maintient au bain-marie 10 minutes environ.

L'oxydation terminée, on verse la liqueur obtenue dans 400^{cm^3} à 500^{cm^3} d'eau froide, additionnée de 15^{cm^3} à 20^{cm^3} NO^3H concentré, et *non nitreux*, et l'on titre MnO^4K.

3° *Laitiers.* — On attaque à chaud $0^g,2$ par le mélange nitrofluorhydrique (20^{cm^3} NO^3H de densité 1,10; 1^{cm^3} à 2^{cm^3} HF); le fluorure de calcium, qui précipite partiellement, ne gêne pas.

Exemples :

	Méthode au persulfate.	Séparation du manganèse par la méthode à l'acétate, etc. (1).
Laitiers de hauts fourneaux....	0,38	0,35
	1,50	1,32
	1,60	1,40

La méthode est beaucoup plus rapide et plus exacte que si l'on sépare le manganèse par le procédé classique indiqué.

4° *Laitons, bronzes, alliages légers d'aluminium.* — La méthode s'applique dans les mêmes conditions que pour les aciers; la fin de la réduction est annoncée par le virage au bleu des sels de cuivre.

Les cupromanganèses se dosent dans les mêmes conditions que les aciers au manganèse.

Cette méthode fournit un dosage direct plus précis et plus rapide qu'en séparant préalablement le manganèse par les procédés classiques.

Exemples :

	Méthode au persulfate.	Séparation du manganèse par le procédé à l'acétate, etc. (1).
Laitons.....	0,380	0,170
	0,500	0,380
	0,180	0,060

5° *Minerais de fer ou de manganèse.* — La méthode fournit enfin un excellent dosage du manganèse dans les minerais de fer ou de manganèse.

L'attaque par NO^3H ne réussit pas; l'emploi de H Cl est à éliminer à cause du nitrate d'argent; le procédé

(1) Précipitation par le brome, dosage colorimétrique.

d'attaque le plus rapide, *qui fournit en même temps un dosage de la silice*, est la fusion du minerai avec le bisulfate, *après porphyrisation.*

La prise choisie est de $0^g,2$ ou de $0^g,5$, ou plus, suivant la teneur en manganèse.

Après reprise de la masse fondue par l'eau sulfurique (10 pour 100), on filtre la silice, on lave à l'eau bouillante, on cencentre le filtrat à 100^{cm^3} environ et l'on oxyde le manganèse, comme dans le cas d'un acier.

En ajoutant à la liqueur quelques centimètres cubes de HF, nous avons pu doser sur la prise entière des minerais à 50 pour 100 Mn.

Il est avantageux dans ce cas, comme pour les aciers au manganèse, les ferrospiegels, d'utiliser pour la réduction une liqueur arsénieuse plus concentrée et d'aciduler fortement pour le titrage.

Exemples :

	Méthode Volhard.	Méthode au persulfate.
Minerais de manganèse...	18,1	18,3
	49,8	50
Minerais de fer.....	2,64	2,6
	1,21	1,23

6° *Minerais de tungstène.* — On attaque $0^g,2$ par le peroxyde de sodium *en capsule de porcelaine*, on est ramené à un cas déjà traité.

Conclusions. — La méthode que nous venons d'étudier présente les avantages suivants :

1° Elle permet de suivre très facilement une fabrication d'acier : la durée d'un dosage n'excède pas 10 minutes; *elle peut donc être employée comme méthode de réglage de fabrication d'autant qu'elle fournit*, comme on le verra, *dans le même temps, sur la même prise, le dosage du chrome;*

2° Elle est applicable à toutes les catégories d'aciers, *dans des conditions de rapidité identiques;*

3° Elle est *spécifique*, contrairement à la méthode Volhard;

4° Elle est *très sensible :* on peut apprécier $0^{mg},02$ Mn;

5° Elle s'étend à toute une série d'alliages, bronzes, laitons, alliages légers, etc., pour lesquels les séparations classiques du manganèse des autres métaux fournissent des résultats moins précis, en raison des nombreuses manipulations;

6° Enfin elle est applicable aux minerais, aux scories, laitiers, etc.

Elle n'utilise qu'un corps relativement peu coûteux et qui est un produit industriel, le persulfate d'ammoniaque. Le nitrate d'argent peut être régénéré facilement.

IV. — Dosage du phosphore dans les produits sidérurgiques.

Le phosphore est une des impuretés de l'acier que les métallurgistes considèrent comme le plus nuisible. Un grand nombre de cahiers des charges fixent, comme limite supérieure en phosphore, 0,030 [1], 0,040 pour 100.

Le dosage de si faibles teneurs en phosphore est donc un dosage de précision.

La seule méthode applicable dans le cas des aciers, en raison de sa sensibilité, est la méthode bien connue au phosphomolybdate; nous ne le décrirons pas.

Chargé de trouver un mode de dosage rapide, pendant notre séjour au laboratoire des usines Schneider, nous

---

[1] Pour l'acier à canon, la limite est 0,050.

Pour les tôles de chaudières, la Compagnie P.-L.-M. a imposé comme limite supérieure 0,040.

avons été conduit à étudier cette méthode de très près. Nous avons été frappé des conditions très différentes décrites comme *nécessaires* par les divers auteurs; nous indiquons plus loin les points qui nous ont paru le plus discutés.

La cause d'erreur la plus fréquente que nous avons observée dans les nombreux dosages industriels suivis par nous a été la surcharge du précipité de phosphomolybdate; nous avons trouvé rarement des résultats trop bas.

D'autre part, nous croyons devoir signaler l'intérêt qu'il y aurait à appliquer une méthode unique, « standardisée », qui rendrait les résultats rigoureusement comparables et éviterait des discussions stériles. Par exemple, nous verrons que les méthodes de dosage, quelles qu'elles soient, ne permettent pas d'affirmer plus de 0,005 pour 100. Supposons qu'il s'agisse d'un acier dont la teneur est voisine de 0,040 pour 100, le cahier des charges imposant 0,040 comme limite supérieure; l'usine qui vend l'acier a trouvé par exemple 0,037; l'acheteur, qui dose le phosphore, par sa méthode propre, trouve 0,045; il refuse le lingot comme trop riche en phosphore; il n'est cependant certain de ses résultats qu'à 0,005 près; les méthodes suivies étant différentes, un écart de 0,006 entre les deux résultats est non seulement possible, mais probable; la discussion n'a donc pas de sens; elle pourrait au contraire *se soutenir*, si les deux dosages étaient rigoureusement faits dans les mêmes conditions.

Dans cette étude nous examinerons d'abord les points les plus discutés de la méthode; nous montrerons que la cause de surcharge du précipité est l'excès de réactif molybdique ou de nitrate d'ammoniaque; nous indiquerons comment on peut la supprimer pratiquement et obtenir des résultats exacts avec une *seule précipitation;* nous déduirons de là le mode opératoire que nous pro-

posons, et qui a l'avantage d'être rapide et d'une application facile.

Les points principaux sur lesquels il y a désaccord entre les divers auteurs sont relatifs :

1° A l'excès d'acide molybdique nécessaire pour obtenir une précipitation complète;

2° Au rôle du nitrate d'ammoniaque et à la concentration minima de ce sel à employer.

D'autre part, un certain nombre d'influences diverses (action de HCl, SO^4H^2, surcharges dues à la silice, à l'oxyde de fer retenus par le précipité) ont été très exagérées.

Comme nous avons eu surtout en vue la *rapidité* du dosage, nous n'examinerons les méthodes que relativement au résultat qu'elles fournissent, dans le cas d'une *seule précipitation.*

I. *Excès d'acide molybdique à employer.* — Les formules de réactif molybdique proposées sont assez variables; elles se ramènent la plupart à une solution *fortement nitrique* de molybdate d'ammoniaque. Nous verrons plus loin qu'on peut considérer cette liqueur comme renfermant l'acide molybdique *libre à l'état dissous*, c'est pourquoi nous parlons de l'excès d'acide molybdique nécessaire pour que la précipitation soit complète.

Soit le cas d'un acier attaqué sur 1^g. La teneur en phosphore de l'essai est $< 0^g,001$ P.

D'après Woy (1), il suffit d'utiliser un excès de $0^g,200$ MoO^3. D'après Artmann (2), il faut $0^g,600$ MoO^3 environ.

D'après MM. Lucas, Chesneau (3), il faut de $1^g,5$ à 2^g MoO^3.

---

(1) *Chem. Ztg.*, t. XXI, 1897, p. 442, 469.

(2) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1913, p. 203.

(3) Lucas, *Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 144. — Chesneau, *Principes d'analyse* (*loc. cit.*, p. 472).

MM. Woy, Chesneau recommandent en outre l'addition de 5^g environ de NO^3 Am par essai.

La proportion de $Mo\,O^3$ indiquée par Woy est absolument insuffisante, dans le cas des très faibles teneurs en phosphore (de l'ordre de celle des aciers), l'excès de NO^3 Am ajouté augmente bien le poids du précipité, mais celui-ci n'a pas la composition du phosphomolybdate : *il renferme un excès de* $Mo\,O^3$, précipité par NO^3 Am (1).

Nous citons deux expériences caractéristiques :

10^{cm^3} de liqueur phosphorique titrée (2) (représentant 0,047 pour 100) ont été traités par la méthode de Woy; sur le précipité séché et pesé, nous avons dosé le molybdène par la méthode très sensible qu'on trouvera décrite plus loin (3).

a. Emploi de $0^g,245$ $Mo\,O^3$....	5^g NO^3 Am
Phosphomolybdate.....	$0^g,035$ (théorique $0^g,029$)
Dosage de $Mo\,O^3$.....	$0^g,033$

On observe une surcharge très nette de

$$0,035 - 0,029 = 0,006;$$

elle est constituée uniquement par $Mo\,O^3$ (4); en effet, la teneur théorique en $Mo\,O^3$ du phosphomolybdate, correspondant à 0,047 pour 100, est de $0^g,0262$, et la

(1) Dans le procédé indiqué par Woy, on fait une deuxième précipitation en milieu acide.

(2) Le titre de la liqueur a été déterminé, d'une part par titrage direct à l'hélianthine, d'autre part par précipitation à l'état de PO^4 Mg Am, et calcination.

(3) Cette méthode permet d'affirmer $0^g,0005$ $Mo\,O^3$.

(4) Nous ne voulons pas dire par là qu'il précipite $Mo\,O^3$ *pur*, on pourrait supposer que la surcharge est due à la précipitation d'un sel acide d'ammoniaque, à *acide molybdique condensé;* la séparation chimique de ce dernier d'avec $Mo\,O^3$ étant à trouver, nous concluons que pratiquement la surcharge est de l'acide molybdique.

différence 0,033 — 0,0262 = 0,0068 est précisément égale à la surcharge observée, aux erreurs d'expérience près.

b. Emploi de $0^g,125$ de MoO^3.....	5^g NO^3Am
Phosphomolybdate.....	$0^g,025$
Dosage de MoO^3.....	$0^g,024$

Le poids du précipité est inférieur au poids théorique; donc, même en admettant qu'il soit constitué par du phosphomolybdate pur, la précipitation est incomplète; mais il n'y a pas la composition du phosphomolybdate, car $0^g,025$ ne renfermant que $0^g,0226$ de MoO^3, et le dosage permet d'affirmer le résultat 0,024 à 0,0005 près.

L'excès de MoO^3 que nous employons se rapproche des proportions indiquées par MM. Lucas et Chesneau.

La concentration en MoO^3 que nous proposons est la suivante :

a. Dans le cas d'un acier (attaque : 1^g); 25^{cm^3} de réactif molybdique pour 30^{cm^3} à 35^{cm^3} de liqueur environ, soit $1^g,4$ de MoO^3 environ (1).

b. Dans le cas d'une fonte Thomas (attaque : $0^g,2$); 30^{cm^3} de réactif pour 30^{cm^3} de liqueur.

c. Dans le cas d'une scorie (attaque : $0^g,1$); 30^{cm^3} de réactif pour 30^{cm^3} de liqueur.

II. *Du rôle du nitrate d'ammoniaque.* — Le nitrate d'ammoniaque est nécessaire; on peut vérifier directement, ainsi que l'indique M. Chesneau, que les sels ferriques dissolvent le phosphomolybdate par suite de la réaction réversible : phosphomolybdate d'ammoniaque + nitrate

(1) Nous préparons le réactif molybdique de la façon suivante : On dissout à froid 100^g MoO^3 pur dans 400^{cm^3} d'ammoniaque à 16° B.; on verse dans la liqueur, sans interruption et en agitant, 1250^{cm^3} NO^3H à 24° B. On chauffe au bain-marie, à 60°-65°, pendant deux jours, on filtre.

de fer $\rightleftharpoons$ phosphomolybdate de fer + nitrate d'ammoniaque. Cela explique pourquoi la précipitation est très incomplète quand, dans une liqueur renfermant un excès de sels ferriques (plusieurs grammes d'acier), on ajoute du réactif molybdique, dans les conditions de concentration habituelles (25^{cm^3} dans 30^{cm^3} à 35^{cm^3} de liqueur).

Toutefois, nous ne pensons pas que la proportion minima de NO^3Am à employer, pour que la précipitation soit complète [1], soit 5^g de ce sel, par gramme d'acier, *sans compter celui que renferme le réactif molybdique.*

Nous verrons plus loin que la quantité de NO^3Am existant dans le réactif, *soit moins de* 2^g, est tout à fait *suffisante.*

L'excès de NO^3Am entraîne la précipitation de l'acide molybdique *dès que l'acidité libre décroît au-dessous d'une certaine limite* [2], et la surcharge qui en résulte augmente très rapidement.

On observe les mêmes erreurs si l'on utilise un trop grand excès de réactif molybdique, car la concentration en acide molybdique de la liqueur croît plus rapidement que la concentration en NO^3H.

Les expériences suivantes, où nous avons exagéré *à dessein* les concentrations en NO^3Am ou en MoO^3, montrent nettement le danger signalé. Elles ont été faites d'après la méthode gravimétrique suivante :

On attaque 1^g de métal par 15^{cm^3} NO^3H de densité 1,2;

---

[1] Chesneau, *loc. cit.*, p. 471.

[2] L'acidité libre de la liqueur peut, dans certains cas, décroître facilement : lorsqu'on reprend par NO^3H, ou mieux par l'eau régale, le résidu provenant de l'évaporation à sec, les oxydes de fer ou des métaux spéciaux se dissolvent plus ou moins rapidement, *lentement dans le cas de certains aciers spéciaux*, même quand l'insolubilisation a été faite au bain-marie. On est par suite conduit à prolonger l'ébullition et, tout en recouvrant le bécher d'un verre de montre, on perd de l'acide par volatilisation.

l'attaque finie, on ajoute 3^{cm^3} HCl et l'on évapore à sec (1); on reprend par l'eau régale (5^{cm^3} HCl, 5^{cm^3} NO^3H à 36° B.), on chauffe à l'ébullition, en couvrant le vase d'un verre de montre; on ajoute 10^{cm^3} d'eau environ, et, la dissolution finie, on filtre la silice sur *un tout petit filtre;* on lave *avec modération* avec de l'eau à 2 pour 100 NO^3H, dans la liqueur filtrée on ajoute 25^{cm^3} de réactif molybdique; on chauffe au bain-marie à 60°-65° pendant 3 heures; on filtre sur creuset de Gooch, on lave à l'eau nitrique (2 pour 100), on sèche 1 heure entre 130°-140°.

Expériences. — α. On attaque 1^g d'acier type à 0,052 pour 100 (2); après élimination de la silice, on concentre les liqueurs jusqu'à ce que le liquide devienne sirupeux, on ramène le volume à 30^{cm^3} et l'on ajoute 25^{cm^3} de réactif molybdique :

Phosphomolybdate : 1°.....	$0^g,083$	(théorique 0,032)
» 2°.....	$0^g,079$	(»)

β. Même essai sur $0^g,2$ de fonte Thomas :

Phosphomolybdate : 1°.....	$0^g,373$	(théorique 0,290)
» 2°.....	$0^g,347$	(»)

On obtient des chiffres beaucoup plus élevés, et d'ailleurs variables en raison de la diminution plus ou moins grande de l'acidité libre.

γ. Attaque de 1^g d'acier type; après la séparation de la silice, addition de 10^g de NO^3 Am solide, et de 25^{cm^3} de réactif molybdique :

Phosphomolybdate.....	$0^g,043$	(théorique 0,032)
Dosage de MoO^3.....	$0^g,039$	(» 0,029)

(1) Le chlore formé suffit à oxyder entièrement le phosphore à l'état phosphorique. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du permanganate.

(2) La détermination exacte de la teneur en phosphore a été faite par la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien, sur prise de 25^g à 50^g. Dans ce but, on a séparé préalablement tout le phosphore à l'état de phosphomolybdate, sur prises isolées de 1^g.

L'excès de MoO^3, par rapport au poids théorique, est de $0^g,010$; il représente aux erreurs d'expériences près la différence entre la valeur exacte du phosphomolybdate et la valeur trouvée.

δ. Même attaque, pas de NO^3 Am, addition de 50^{cm^3} de réactif molybdique au lieu de 25^{cm^3} :

Phosphomolybdate.....	$0^g,038$	(théorique 0,032)
Dosage de MoO^3.....	$0^g,034$	(» 0,029)

La surcharge du précipité est bien de l'acide molybdique.

ε. Même attaque, pas de NO^3 Am, 100^{cm^3} de réactif molybdique :

Phosphomolybdate.....	$0^g,044$
Dosage de MoO^3.....	$0^g,039$

La surcharge est donc encore sensiblement égale à l'excès d'acide molybdique.

Cette précipitation d'acide molybdique peut d'ailleurs être empêchée si l'on augmente l'acidité libre du milieu; les deux expériences suivantes le montrent nettement :

1° Attaque de 1^g d'acier type; après la reprise de la silice, addition de 20^{cm^3} de NO^3H à 36° B., et de 13^g NO^3 Am solide (même concentration en NO^3 Am que dans l'expérience γ) :

Phosphomolybdate.....	$0^g,032$	
Dosage de MoO^3.....	$0^g,285$	(théorique 0,029)

2° Même attaque; 40^{cm^3} de NO^3H à 36° B., 17^g NO^3 Am solide (même concentration en NO^3 Am que précédemment) :

Phosphomolybdate.....	$0^g,033$	
Dosage de MoO^3.....	$0^g,0285$	(théorique 0,029)

Ainsi l'influence de NO^3H *en excès contre-balance l'excès de* NO^3 Am, *ou de réactif molybdique.*

Les résultats que nous venons de donner ont une interprétation facile.

Si, dans un excès de molybdate d'ammoniaque du commerce (par exemple 5^g dans 50^{cm^3} d'eau bouillante), on ajoute de l'acide azotique à 36° B. (10^{cm^3}) et un excès de NO^3Am (10^g), on obtient après quelques minutes d'ébullition une précipitation abondante; le précipité centrifugé(1), lavé à l'eau chaude, se dissout (de même que l'acide métastannique et l'acide niobique, traités par l'eau, après quelques instants d'ébullition avec HCl concentré et décantation de cet acide).

Si, dans la solution obtenue, on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de NO^3Am, on observe d'abord un trouble, puis une floculation.

Si, dans la solution qu'on vient de précipiter par NO^3Am *on ajoute un excès de* NO^3H, *le précipité disparaît; de nouvelles additions de* NO^3Am *le font de nouveau floculer.*

Ainsi l'excès de NO^3Am et NO^3H agissent en sens inverse.

Il est naturel de penser que le réactif molybdique, d'après le mode même de sa formation (2), renferme de *l'acide molybdique libre, qui resterait à l'état dissous pour de faibles concentrations en* NO^3Am, *et précipiterait au contraire pour de fortes concentrations.* Dans ce dernier cas, la précipitation serait naturellement favorisée par entraînement, si le milieu renferme du phosphore.

Méthode proposée. — Par les expériences précédemment

---

(1) Ce précipité a la composition de MoO^3, nous n'avons pas pu y déceler d'ammoniaque; aussi, nous ne pensons pas qu'il s'agisse d'un molybdate *acide d'ammoniaque.*

(2) Si dans la confection de la liqueur molybdique, on verse un peu brusquement l'acide azotique dans le molybdate d'ammoniaque, on observe un précipité blanc de MoO^3, qui se redissout ensuite.

décrites, nous croyons avoir souligné le point délicat de la méthode au phosphomolybdate : la cause d'erreur la plus fréquente, et qu'il s'agit d'éviter, est la surcharge du précipité, due à un entraînement d'acide molybdique. Cet entraînement est favorisé soit par un excès de NO^3 Am, soit par un excès de réactif molybdique.

Logiquement, nous avons été conduit à rechercher un mode opératoire, où cette cause d'erreur soit autant que possible diminuée, sinon supprimée.

Les conditions du dosage sont les suivantes :

1° *Nous n'employons pas d'autre nitrate d'ammoniaque que celui que renferme le réactif molybdique* (soit moins de 2^g pour 25^{cm^3} de réactif).

2° *Nous effectuons la précipitation en milieu très nitrique*, nous verrons que dans ces conditions l'influence de l'excès de réactif sur la précipitation de MoO^3 est fortement diminuée.

3° *Nous n'éliminons pas la silice;* les résultats sont néanmoins du même ordre de précision que dans la méthode gravimétrique, où elle est séparée.

4° *La précipitation instantanée est rendue quantitative*, malgré l'acidité du milieu, *par agitation*, à chaud (70°-75°) avec une baguette de verre, qu'on frotte contre les parois du bécher; à cet effet, on agite pendant au moins une minute, *de façon à former un nombre suffisant de germes.*

Dans ces conditions, bien qu'on n'ajoute pas de NO^3 Am, la précipitation est complète; sans agitation, elle s'amorce, mais elle ne devient quantitative qu'au bout d'un temps très variable.

5° Le précipité obtenu est rassemblé par *centrifugation* dans des tubes divisés capillaires (procédé bien connu). Les fioles dont nous nous servons permettent d'apprécier 0,002 P pour 100.

Mode opératoire. — On attaque 1^g d'acier par 15^{cm^3}

NO^3H à 24° B.; l'attaque finie on ajoute quelques centimètres cubes de MnO^4K concentré (20^g au litre) pour oxyder le phosphore et détruire les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz (1); on ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrite de soude (100^g par litre) pour détruire MnO^2 précipité, et 10^{cm^3} de NO^3H à 36° B., on fait ensuite bouillir 3 à 4 minutes, en recouvrant le vase d'un verre de montre; dans la liqueur bouillante, retirée du feu, on verse immédiatement 25^{cm^3} à 30^{cm^3} de réactif molybdique *froid* (2), on frotte les parois du becher avec une baguette de verre pendant 1 minute et demie, on centrifuge aussitôt le précipité.

L'appareil est taré à l'aide d'essais synthétiques faits avec de l'acide phosphorique titré ou à l'aide d'un acier dont la teneur en phosphore a été exactement déterminée, sur forte prise, par la méthode au phosphate de magnésie.

La durée totale d'un dosage, y compris le perçage et la pesée, est d'environ 10 *minutes.*

Exemples :

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier au carbone	0,018	0,023
	0,020	0,023
»	0,016	0,018
	0,014	0,015
»	0,017	0,020
	0,021	0,016
»	0,041	0,041
	0,043	»

(1) Sans cela, le précipité n'est pas d'un beau jaune.

Les dérivés nitrés bruns, en solution colloïdale dans NO^3H, sont entraînés par le phosphomolybdate.

(2) La concentration de réactif molybdique indiquée correspond à un volume de la liqueur d'attaque d'environ 30^{cm^3} à 35^{cm^3}; si ce dernier volume était très différent (60^{cm^3} par exemple), elle serait insuffisante.

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier au carbone	0,044	0,040
	0,044	»
»	0,033	0,030
	0,033	»
»	0,041	0,44
	0,045	»
»	0,015	0,020
	0,016	»
»	0,030	0,029
	0,034	»
»	0,022	0,020
	0,025	»
»	0,032	0,031
	0,029	»
»	0,036	0,040
	0,038	»
»	0,035	0,035
	0,038	»
»	0,022	0,020
	0,024	»
»	0,248	0,240
	0,228	0,240
»	0,336	0,340
	0,328	0,375
»	0,214	0,230
	0,248	0,260
Acier au chrome	0,022	0,023
	0,020	0,017
»	0,018	0,022
	0,020	0,023
Acier au manganèse	0,036	0,031
	0,032	»

Nous ne citons que quelques expériences : *des centaines* d'analyses ont été faites par les deux méthodes, l'accord est excellent; dans les aciers extra-doux, *les résultats fournis par la méthode rapide sont beaucoup plus fidèles*, la raison en est que les dosages gravimétriques industriels sont faits sur filtre taré et que dans les faibles

teneurs, les erreurs de pesée prennent une importance relative beaucoup plus grande.

Exemples :

	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
Acier extra-doux	0,008	0,010
	0,010	0,016
»	0,016	0,008
	0,014	0,014
Acier au creuset	0,018	0,016
	0,019	0,020
»	0,022	0,020
	0,022	0,023
»	0,009	0,010
	0,009	0,006

Ainsi l'élimination de la silice ne nous paraît pas du tout nécessaire, pour les teneurs habituelles des aciers en silicium, c'est-à-dire inférieures à 0,5 pour 100 Si.

Influence comparée de l'excès de réactif dans les deux méthodes. — Les essais comparés ont été faits sur le même acier type à 0,052 P pour 100 déjà cité.

Volume de réactif molybdique.	Méthode rapide.	Méthode gravimétrique.
25 cm³	0,052	0,052
	0,050	»
50	0,054	0,062
	0,054	0,065
70	0,056	0,070
	0,056	»
100	0,058	0,080
	0,056	0,078

Ainsi, la surcharge due à l'acide molybdique entraîné est, toutes choses égales d'ailleurs, beaucoup moins importante dans la méthode rapide.

EXTENSION DE LA MÉTHODE A TOUS LES CAS. — 1° *Aciers au silicium, au tungstène, au vanadium.* — La méthode est applicable directement à tous les aciers spéciaux, sauf aux aciers au silicium, tungstène, vanadium.

a. Aciers au silicium. — L'insolubilisation de la silice n'est pas nécessaire, même dans ce cas.

Il suffit d'attaquer l'acier par NO^3H, additionné de 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de HF, le silicium est volatilisé à l'état de SiF^4; il suffit de chasser l'acide fluorhydrique en excès (1), *en évaporant presque jusqu'à sec;* on reprend par NO^3H, et l'opération se continue à la façon ordinaire.

b. Aciers au vanadium. — Le dosage correct du phosphore dans les aciers au vanadium nécessite la séparation de ces deux éléments, *quelle que soit la méthode de dosage.*

Les traités d'analyse ne traitent pas ce cas particulier, cependant intéressant.

Montrons d'abord l'influence du vanadium; à une liqueur provenant de l'attaque de 1^g d'acier, on a ajouté une teneur croissante en vanadium (liqueur titrée de VO^3Am : $1^{cm^3} = 0^g,001$ V).

L'acier qui a servi à nos essais était un acier à 0,067 pour 100. Voici les résultats obtenus :

	Phosphomolybdate (pesé sur creuset de Gooch).
Acier seul	0,040 0,041
Addition de 0,5 pour 100 V	0,025 0,025
» 1 » V	0,018 0,020
» 3 » V	0,010 0,012

(1) On verra plus loin l'influence nuisible de HF libre.

La présence du vanadium gêne donc la précipitation du phosphomolybdate. Pour avoir un dosage correct, nous séparons le vanadium du phosphore; on isole d'abord le phosphore et le vanadium du fer en versant la liqueur d'attaque bouillante dans un excès de lessive alcaline; on étend à un volume donné et l'on filtre seulement la moitié de la liqueur.

On neutralise le filtrat; on ajoute à chaud, vers 70°-80°, 5^{cm^3} environ d'une solution d'un sel d'alumine [1] et de l'ammoniaque en *faible excès;* le phosphore précipite à l'état de PO^4Al additionné d'alumine; on dissout le précipité sur le filtre par 20^{cm^3} à 30^{cm^3} d'acide azotique au tiers et chaud; on porte la liqueur à l'ébullition, on y ajoute 25^{cm^3} de réactif molybdique *froid*, etc.

Pour vérifier l'exactitude du procédé, nous avons traité par cette méthode plusieurs aciers au carbone.

Exemples :

	Dosage direct.	Dosage après séparation du phosphore.
Acier au carbone	0,052	0,050
	»	0,048
»	0,040	0,036
	»	0,038

c. Aciers au tungstène. — L'élimination du tungstène se fait par insolubilisation; le dosage se poursuit ensuite à la façon ordinaire.

2° *Fontes.* — Le dosage dans les fontes peut être connu en une *demi-heure au plus.*

a. Fontes hématite. — L'attaque s'effectue comme celle des aciers, mais en raison de la teneur élevée en silicium,

---

[1] On dissout 5^g d'aluminium dans SO^4H^2; on étend à 200^{cm^3} après filtration.

il est avantageux d'ajouter, *à l'ébullition*, quelques gouttes de HF (une dizaine de gouttes), on chasse l'excès de HF en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse.

On reprend par quelques centimètres cubes de NO^3H à 24° B., on oxyde par le permanganate, on filtre à chaud pour séparer le graphite, on lave le filtre avec un jet *très fin* de pissette d'eau bouillante; la liqueur, dont le volume est d'environ 35^{cm^3}, est additionnée de 10^{cm^3} NO^3H à 36° B., l'opération se poursuit à la façon ordinaire.

b. Fontes Thomas. — Les fontes Thomas se traitent exactement dans les mêmes conditions, sauf que la prise est de $0^g,100$. (Le coefficient de tassement varie peu avec la hauteur du précipité et reste sensiblement le même pour une fonte Thomas et un acier ordinaire.)

Exemples :

	Dosage direct au phosphate de magnésie.	Méthode rapide.
Fontes Thomas	2,350	2,320
	2,385	2,360
	2,100	2,020
	2,050	2,00

3° *Scories.* — On peut avoir un dosage *approximatif* des scories de déphosphoration, en attaquant $0^g,5$ par 15^{cm^3} NO^3H, 5^{cm^3} HCl, au bain de sable; on étend à 500^{cm^3}, on filtre 25^{cm^3}, soit $0^g,050$, et l'on effectue le dosage habituel en double.

Exemples :

	Dosage direct au phosphate de magnésie.	Méthode rapide.
Scorie	12,35	11,8
	12,30	12

Influences diverses. — 1° *Erreurs dues à la silice et à l'oxyde de fer retenus par le phosphomolybdate.* — Nous avons déterminé avec le plus grand soin ces deux impuretés, sur des *moyennes* d'essais faits en vue du contrôle du dosage par le phosphate de magnésium. Les attaques ont été faites sur 20^g, 30^g ou 50^g (par prises séparées de 1^g) suivant la teneur en phosphore.

Les résultats obtenus sont donc connus avec une grande approximation; ils nous permettent d'affirmer *qu'en moyenne l'erreur ne dépasse pas* 1^{mg} *sur le poids du phosphomolybdate.*

Si la teneur en phosphore est plus élevée, le précipité retient un peu plus de fer, mais l'erreur *relative* n'est pas augmentée.

Exemples :

a. Acier type à 0,052 pour 100 : attaque de 50^g; tous les précipités provenant de chaque prise de 1^g ont été filtrés sur le même filtre :

	g
Insoluble dans NH^3 : SiO^2, Fe^2O^3	0,016
Insolubilisation HCl de PO^4MgAm : SiO^2	0,008
Dosage de Fe^2O^3 dans la liqueur citrique : Fe^2O^3	0,007
Total	0,031

b. Acier Bessemer à 0,085 pour 100, attaque de 30^g :

	g
Insoluble dans NH^3	0,021
Insolubilisation HCl de PO^4MgAm	0,0045
Fe^2O^3 dans la liqueur citrique	0,007
Total	0,0325

c. Acier à 0,300 pour 100; attaque de 20^g :

	g
Insoluble dans NH^3	0,036
Insolubilisation HCl de PO^4MgAm	0,006
Fe^2O^3 dans la liqueur citrique	0,017
Total	0,059

Ainsi l'erreur due à la silice et à l'oxyde de fer retenus par le phosphomolybdate est négligeable; si certains auteurs recommandent la double précipitation, ce n'est donc pas pour éliminer l'oxyde de fer, mais pour enlever MoO^3, qu'on a pu entraîner; il est évident, d'après ce qu'on a vu, que la deuxième précipitation doit, dans ce cas, être faite en milieu *suffisamment* nitrique.

2° *Influence de* H Cl *et des chlorures.* — Certains auteurs indiquent que la liqueur ne doit renfermer ni H Cl libre, ni chlorures (1).

Cependant, la reprise de la liqueur d'attaque après insolubilisation de la silice, dans la méthode gravimétrique, est très pénible, si l'on ne rajoute pas quelques centimètres cubes de H Cl, même quand l'évaporation à sec est faite au bain-marie.

Tous les résultats gravimétriques que nous avons donnés ont été obtenus en présence de H Cl (5^{cm^3} H Cl, 5^{cm^3} NO^3H à 36°B., à la reprise); en employant 10^{cm^3} H Cl, au lieu de 5, nous avons encore obtenu les mêmes nombres.

Exemples :

	Phosphomolybdate (théorique 0,032).
Acier type à 0,052 pour 100, reprise par 5^{cm^3} HCl...	0,032 0,033
» » » 10^{cm^3} HCl...	0,032 0,031
» » » 15^{cm^3} HCl...	0,026 0,025

L'addition d'un *excès de* H Cl empêche la précipitation.

3° *Influence de* SO^4H^2 *et des sulfates.* — A l'acide azo-

(1) CHESNEAU, *Principes d'analyse* (*loc. cit.*, p. 470). — TREADWELL, *Analyse quantitative* (*loc. cit.*, p. 404).

tique, on a ajouté des proportions croissantes de SO^4H^2; les essais comparés ont été faits sur le même acier type.

Exemples :

	Pour 100 (méthode rapide).
1 pour 100 SO^4H^2 dans NO^3H	0,054
3 » » »	0,054
5 » » »	0,055
10 » » »	0,030

L'acide sulfurique ne gêne la précipitation qu'à dose massive.

4° *Influence de* HF. — Par contre, l'influence de HF, *que nous n'avons pas trouvée signalée*, est très importante : la précipitation est incomplète ou même nulle, en présence de HF libre.

Exemple :

	Pour 100 (méthode rapide).
Acier type additionné de 1$^{cm^3}$ HF avant la précipitation.....	0,005

Si dans l'attaque d'une fonte ou d'un acier on utilise l'acide fluorhydrique, on devra donc en chasser l'excès par évaporation (jusqu'à consistance sirupeuse).

Précision du dosage. — Le procédé opératoire que nous avons décrit fournit pour *les aciers ordinaires* des résultats connus à 0,005 pour 100 près; la fidélité du dosage est en général supérieure. L'écart observé entre le dosage gravimétrique et le dosage rapide est du même ordre.

Nous croyons, d'ailleurs, que la limite de précision maxima du dosage *industriel*, quel que soit le mode opératoire, est de 0,005.

Prenons, par exemple, le dosage gravimétrique, où la pesée est faite sur filtre taré : les erreurs de pesée dues à

l'hygroscopicité, à la pesée elle-même, atteignent *facilement* 1^{mg} à 2^{mg}, soit près de 0,003 pour 100; nous avons montré que les traces d'oxyde de fer et de silice retenus par le précipité étaient de l'ordre de $0^{mg},5$ à 1^{mg}, pour 1^{g} d'acier; il n'est donc pas exagéré de penser que l'erreur absolue peut atteindre 0,005, d'autant que la température et la durée de la dessiccation ont une certaine importance.

Quelques usines terminent le dosage volumétriquement (méthode Pittsburgh, CHESNEAU, *loc. cit.*, p. 474). La précision réelle du dosage n'est pas plus grande, bien que le virage soit net à un dixième de centimètre cube avec des liqueurs cinquièmes normales; l'erreur de lavage (élimination *parfaite* des sels de fer) peut entraîner facilement une erreur absolue de 0,005.

Nous pensons que la méthode rapide que nous avons décrite, *dont la valeur a été contrôlée pendant plus d'un an de pratique quotidienne*, peut suffire à un laboratoire industriel; elle a le grand avantage de fournir des résultats du même ordre de précision que la méthode gravimétrique, et beaucoup plus rapides.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES RELATIVES AU DOSAGE DES ÉLÉMENTS SPÉCIAUX (Cr, Mo, V, W).

I. — Dosage du chrome dans les aciers.

Toutes les méthodes employées pour le dosage du chrome dans les aciers utilisent la transformation du chrome en chromate; ce dernier est le plus souvent dosé

volumétriquement par réduction au moyen d'une liqueur de sulfate ferreux.

On oxyde le chrome, soit par voie humide, soit par voie sèche.

Par voie humide, on utilise :

a. Soit le permanganate, à l'ébullition, en milieu concentré et sulfurique;

b. Soit le mélange NO^3H et ClO^3K (HCl ne peut être employé à cause de la réduction partielle du chromate à l'ébullition).

Par voie sèche, on utilise la fusion au peroxyde de sodium, ou au carbonate, nitrate de potasse. On sépare préalablement le chrome à l'état d'hydrate, soit par l'ammoniaque à l'ébullition, soit à froid par CO^3Ba, CO^3Cd ou MgO [1]; avant d'effectuer cette séparation il est avantageux de séparer la majeure partie du fer par la méthode de Rothe (extraction du chlorure ferrique à l'éther).

Tous ces procédés nécessitent au moins une séparation; dans les deux premiers, le manganèse, le tungstène précipitent à l'état d'oxydes.

Méthode au persulfate. — La méthode que nous avons mise au point fournit au contraire un dosage *direct* et rapide.

Nous avons déjà vu, à propos du dosage du manganèse, qu'en milieu acide, à température voisine de 60°, le chrome s'oxydait en même temps que le manganèse sous l'action du persulfate d'ammoniaque.

La présence du nitrate d'argent n'est pas nécessaire, comme dans le cas du manganèse, mais elle accélère l'oxydation du chrome.

Le chromate produit est titré *immédiatement après le*

---

[1] Cette dernière méthode est généralement utilisée dans les laboratoires d'Amérique.

employée, avec la même liqueur arsénieuse; comme on ne peut pas vers la fin du titrage, on verse un faible [1] excès d'acide arsénieux, que l'on titre en retour avec la liqueur équivalente de Mn O⁴ K.

Nous allons étudier d'abord la réduction des chromates par l'acide arsénieux; nous donnerons ensuite les expériences qui nous ont permis de vérifier l'exactitude de la méthode et de l'appliquer sans modifications, même aux aciers renfermant du vanadium.

ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DES CHROMATES PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX.

En milieu neutre, les chromates ne sont pas réduits par l'acide arsénieux.

Pour le constater, dans un volume connu de liqueur chargée de chromate, nous avons versé des volumes variables de liqueur arsénieuse; l'excès de celle-ci a été titré avec une liqueur d'iode équivalente [2].

Liqueur de chromate. — Pour nous rapprocher du cas du dosage des aciers, nous avons préparé une liqueur de chromate telle que

$$1^{cc} = 0^{mg},2\ Cr.$$

On l'obtient en dissolvant dans 1 litre 0^gr,565 de bichromate de potassium cristallisé pur.

Liqueur arsénieuse. — C'est la liqueur précédemment décrite, à 0^gr,545 de As^2O^3 par litre.

---

[1] Nous avons vu que dans ces conditions 1^cc de solution de Mn O⁴ K correspondait très approximativement à 1^cc de la liqueur arsénieuse.

[2] Nous avons vérifié que dans ces conditions la liqueur de Mn O⁴ K [illegible] avait conduit à verser un volume [illegible] de cette liqueur, et l'exactitude a été établie.

Liqueur d'iode. — On a dissous dans une solution concentrée d'iodure de potassium $1^g,655$ d'iode sublimé et étendu à 1^l.

Nous avons d'abord vérifié que la liqueur d'iode correspondait exactement à la liqueur arsénieuse; on connaît les conditions du titrage : l'acide iodhydrique formé est neutralisé au fur et à mesure par du bicarbonate de soude *en excès;* on verse la liqueur d'iode dans la liqueur arsénieuse jusqu'à ce que la coloration bleue de l'empois d'amidon [1] persiste; il est nécessaire d'agiter fortement

Expériences.

Volume de chromate.	Volume de la liqueur arsénieuse.	Volume de la liqueur d'iode.
5	10,1	10,2
8	19,3	19,2
10	15,1	15,1
20	30,2	30,2

En milieu neutre, la réduction des chromates par l'acide arsénieux est donc nulle.

Il n'en est pas de même en milieu acide.

Influence de l'acidité. — A un même volume de liqueur de chromate, soit $10^{cm^3} = 2^{mg}$ Cr, versé dans 40^{cm^3} d'eau, on a ajouté une proportion croissante d'acide azotique à 36° B.

Dans chaque essai, on a versé un excès de liqueur arsénieuse, puis on a neutralisé l'acide libre par le bicarbonate, ajouté un excès de ce dernier, et titré à l'iode l'acide arsénieux libre.

---

[1] Nous employons l'amidon soluble, déjà décrit.

Volume de NO^3H à 36° B.	Volume de la liqueur arsénieuse versé.	Volume de la liqueur d'iode.	Volume de la liqueur arsénieuse utilisé.
cm³	cm³	cm³	cm³
1	19,3	14	5,3
2	12,3	4,6	7,7
3	11	2,5	8,5
4	9,6	0,9	8,7
5	9,6	0,9	8,7

L'expérience montre qu'à partir d'une acidité donnée (4cm³ ou 5cm³ de NO^3H à 36° B. dans 50cm³ de liqueur), on obtient des résultats constants.

En réalité, même pour une acidité très inférieure, 1cm³ à 2cm³ de NO^3H à 36° B., on peut obtenir les mêmes résultats, à condition *d'agiter énergiquement et pendant plusieurs minutes.*

Par exemple, dans l'essai renfermant 1cm³ de NO^3H, après avoir versé 12cm³,05 de liqueur arsénieuse, on a agité énergiquement pendant 5 minutes; on a dû verser ensuite seulement 3cm³,6 de solution d'iode; le volume de liqueur arsénieuse utilisé pour la réduction est donc de 8cm³,45.

De même, l'essai n° 2 a donné, après 2 minutes seulement d'agitation énergique, 8cm³,6, comme volume d'acide arsénieux utilisé.

On peut suivre d'ailleurs, à l'œil, la décoloration progressive du chromate.

Les expériences précédentes montrent que la réduction du chromate par l'acide arsénieux, en milieu peu acide, est une *réaction lente;* en ajoutant une proportion d'acide plus élevée, on la rend plus rapide et *pratiquement* instantanée. On peut penser que la réduction ne porte que sur l'acide chromique lui-même, qui serait mis en liberté par l'acide azotique.

D'après la réaction

$$(1) \qquad 3As^2O^3 + 4CrO^3 = 3As^2O^5 + 2Cr^2O^3,$$

1^{cm^3} de la liqueur arsénieuse correspond à

$$0^{mg},35 \times 0^{mg},645 = 0^{mg},2257\,Cr;$$

par suite, à $8^{cm^3},7$ correspond $1^{mg},965$ Cr; or les essais renfermaient 10^{cm^3} de chromate, soit 2^{mg} de chrome.

On peut donc conclure, qu'aux erreurs d'expérience près, l'acide arsénieux réduit quantitativement les chromates suivant l'équation (1), en milieu suffisamment acide.

Étant donné que la réaction n'est pas une réaction absolument instantanée, on devra *agiter très énergiquement pendant le dosage.*

Remarques. — 1° Nous avons vu que le dosage de MnO^4H par l'acide arsénieux s'effectuait en milieu peu acide; il n'y a pas à craindre de réduction du chromate; l'expérience montre en effet que *quelle que soit l'acidité du milieu* le permanganate se réduit avant le chromate.

Les expériences de vérification ont été faites de la façon suivante : à un mélange de liqueurs de permanganate et de chromate, de teneurs connues, on a ajouté 40^{cm^3} d'eau et des volumes d'acide azotique différents, et l'on a titré ensuite le manganèse, à la façon habituelle.

Liqueur de MnO^4K..... $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn
Liqueur de CrO^4K^2..... $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Cr

Volume de MnO^4K.	Volume de CrO^4K^2.	Volume de NO^3H à 36° B.	Volume de As^2O^3 (titrage du manganèse).
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
5	6	3	5
5	6	10	5,1
3	3	3	3
3	3	10	3,2
2	10	3	2,1
2	10	10	2
1	25	3	1,2
1	25	15	1,1

Ainsi, quelle que soit l'acidité de la liqueur, le permanganate se réduit avant le chromate. Ces résultats sont une nouvelle confirmation de la validité du dosage du manganèse.

2° Comme on verse un excès d'acide arsénieux, on pourrait craindre une réduction du persulfate par l'acide arsénieux; il n'en est rien comme le montrent les expériences suivantes :

a. Dans 40^{cm^3} d'eau, on a ajouté 10^{cm^3} NO^3H à 36° B., non nitreux, 2^{cm^3} de persulfate :

As^2O^3.	MnO^4K.
$6^{cm^3},2$	$6^{cm^3},05$

Il n'y a donc aucune réduction.

b. Les mêmes essais ont été faits en présence de chromate :

Volume de CrO^4K^2.	Volume de persulfate.	Volume de NO^3H à 36° B.	Volume de As^2O^3 versé.	Volume de MnO^4K versé.	Volume de As^2O^3 utilisé.
cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
10	2	6	12,15	3,5	8,65
10	3	6	13,2	4,5	8,7
10	2	15	14	5,3	8,7
10	10	6	12,3	3,2	9,1

Ainsi, même en milieu très nitrique (15^{cm^3} NO^3H à 36° B. dans 40^{cm^3} d'eau), il n'y a pas de réduction du persulfate, employé dans les proportions indiquées pour le dosage [1]. Il n'en serait pas de même si l'on employait comme réducteur le sulfate ferreux; nous avons vu plus haut (p. 30, note) que le persulfate oxydait les sels ferreux; l'oxydation est déjà très importante à froid.

---

[1] Si l'on employait un grand excès de persulfate, comme dans l'expérience n° 4, on obtiendrait un commencement de réduction par l'acide arsénieux.

Application aux aciers. — D'après ce qui précède, pour doser le chromate, à la suite du permanganate, il suffit de se placer en milieu suffisamment [1] nitrique (10^{cm^3} à 15^{cm^3} NO^3H à 36° B. pour 100^{cm^3} de liqueur), de verser la liqueur arsénieuse en agitant soigneusement et de doser l'excès avec la liqueur de permanganate équivalente [2].

La prise étant de $0^g,2$, 1^{cm^3} de la liqueur arsénieuse représente 0,113 pour 100 Cr.

Nous avons vérifié la méthode d'abord sur des liqueurs synthétiques de manganèse et de chrome, puis sur des aciers dosés par d'autres méthodes.

Nous obtenons des liqueurs connues de chrome, en réduisant par l'acide sulfurique et l'alcool un poids connu de $Cr^2O^7K^2$ pur; la réduction de $0^g,565$ de bichromate donne une liqueur telle que

$$1^{cm^3} = 0^{mg},2\ Cr.$$

Puisque le permanganate se réduit le premier, quelle que soit l'acidité du milieu, on peut aciduler la liqueur avant *ou* après le dosage du permanganate.

Essais synthétiques. — Nous rappelons la composition des liqueurs utilisées :

Liqueur	de $(NO^3)^2Mn$.....	$1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn
»	de $(SO^4)^3Cr^2$.....	$1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Cr
»	arsénieuse.....	$1^{cm^3} = 0^{mg},225$ Cr

---

[1] On peut utiliser SO^4H^2 au lieu de NO^3H.

[2] Dans le cas des aciers à faible teneur en manganèse, la fin de la réduction du chromate est indiquée par la disparition de la teinte jaune; dans les aciers à teneur en manganèse > 0,500 pour 100, il reste, après la réduction du chromate, la teinte jaune pâle due au manganèse; on s'assure dans ce cas que la réduction est bien finie en versant quelques gouttes de la liqueur de retour. [Si par mégarde on avait versé un trop grand excès de As^2O^3 (6^{cm^3} à 10^{cm^3} par exemple), on ferait un nouvel essai.]

Volume de $(NO^3)^2Mn$.	Volume de $(SO^4)^3Cr^2$.	Volume de As^2O^3 utilisé pour le manganèse.	Volume de As^2O^3 utilisé pour la réduction de chromate.	Valeur trouvée en chrome.
cm³	cm³	cm³	cm³	mg
5	5	5,2	4,35	0,978
3	30	3,1	26,1	5,87
4	10	4,2	8,9	2
1	25	1,1	21,5	4,83
6	3	6,2	2,8	0,63

Aciers sans vanadium. — Nous donnons les résultats comparés de deux aciers types du Bureau of Standards, analysés par notre méthode et par les méthodes suivies dans les laboratoires américains :

	Dosages du chrome publiés par le Bureau of Standards.		Dosages par la méthode au persulfate.	
Acier au Ni, Cr...	0,87 0,88 0,92 0,83 0,90 0,86 0,94 0,92	moy. 0,89	0,900 0,870 0,880	moy. 0,88
Acier au Cr, W...	3,49 3,47 3,51 3,49 3,55 3,54	moy. 3,51	3,42 3,43 3,41	moy. 3,42

Aciers au chrome vanadium. — Tous les procédés d'oxydation du chrome à l'état de chromate oxydent en même temps le vanadium à l'état de vanadate.

Si l'on emploie le sulfate ferreux comme réducteur, on réduit non seulement le chromate mais le vanadate ; l'excès

de sel ferreux est oxydé par une liqueur titrée de permanganate; ce dernier oxyde aussi V^2O^4.

Si l'oxydation de V^2O^4 était complète dans les conditions de l'opération, le titrage du chromate serait exact; en réalité, à froid, l'oxyde inférieur de vanadium n'est oxydé que lentement par MnO^4K, le virage n'est pas net, en raison de cette oxydation lente. (Nous en reparlerons plus loin à propos du dosage du vanadium.)

C'est pour obvier à cet inconvénient que la plupart des Ouvrages d'analyse recommandent de séparer préalablement le vanadium du chrome. Voici par exemple la méthode de Blair [1] : après attaque par l'eau régale et évaporation à sec en présence d'un excès de HCl, on élimine le fer par la méthode de Rothe (extraction à l'éther), le liquide non éthéré renferme le vanadium et le chrome; on précipite le chrome à l'ébullition en versant la liqueur d'attaque dans un excès de lessive de soude; tout le vanadium passe en solution; le chrome reste dans le précipité.

En réalité, *la séparation n'est pas rigoureuse;* en présence d'un excès d'alcali, l'oxyde de chrome passe en partie dans le filtrat, à l'état de chromite; l'erreur croît avec l'excès d'alcali. Cette fraction échappe ainsi au dosage [2].

La méthode au persulfate, avec réduction du chromate par l'acide arsénieux, se prête au contraire admirablement

---

[1] *Journal of the American Chemical Society*, t. XXX, p. 1229.

[2] Nous citons quelques essais montrant l'influence de l'excès d'alcali. On a dissous respectivement, dans 50^{cm^3} d'eau, 1^g, 2^g, 5^g, 10^g de soude pure en plaques. Dans la dissolution bouillante, on a versé 30^{cm^3} d'une liqueur de sulfate de chrome, telle que

$$1^{cm^3} = 0^g,001\ Cr,$$

c'est-à-dire renfermant 30^{mg} de chrome.

La précipitation ne se déclenche qu'après ébullition; nous avons fait bouillir chacune des liqueurs pendant 20 minutes.

La liqueur filtrée (nous n'avons pas lavé le précipité pour ne pas

au dosage du chrome, même en présence de vanadium; nous allons montrer en effet que *l'acide vanadique n'est pas réduit par l'acide arsénieux, quelle que soit l'acidité du milieu.*

Des liqueurs titrées de vanadium ($1^{cm^3} = 0^g,001$ V), obtenues en dissolvant dans l'eau du métavanadate d'ammoniaque chimiquement pur, ont été traitées, en milieu d'acidité variable, par l'acide arsénieux. Après neutralisation de l'acide libre par le bicarbonate de soude et addition d'un excès de ce dernier, nous avons dosé à l'iode l'acide arsénieux libre; tous les essais ont été faits avec le même volume d'eau, 40^{cm^3}:

Volume de la liqueur de vanadium.	Volume de NO^3H à 36° B.	Volume de la liqueur arsénieuse versé.	Volume de la liqueur d'iode.
cm³	cm³	cm³	cm³
10	2	15,3	15,4
10	10	16,3	16,4
5	2	16,1	16
5	5	12,3	12,15

entraîner d'hydrate) a été neutralisée par NO^3H, puis oxydée au bain-marie, en présence de nitrate d'argent et de persulfate.

Le chromate formé a été dosé par l'acide arsénieux.

Liqueur arsénieuse . . . . . $1^{cm^3} = 0^{mg},645\ As^2O^3 = 0^{mg},225$ Cr
Liqueur de MnO^4K . . . . . $1^{cm^3} = 0^{mg},2$ Mn

Poids de soude caustique employé.	Volume de la liqueur arsénieuse versé.	Volume de la liqueur de permanganate versé.	Teneur en chrome de l'essai.	Erreur relative.
g	cm³	cm³	mg	
10	13	1,4	2,6	0,085
5	5,8	2,4	0,765	0,025
"	2,2	1,1	0,25	0,008
1	1,4	0,9	0,11	0,003

On voit que l'erreur est importante si l'on utilise un excès d'alcali; or, la séparation complète du vanadium nécessite un excès (nous donnerons des précisions à propos du dosage de cet élément).

Si l'ébullition avec l'alcali n'est pas prolongée, l'erreur est encore plus grande.

On retrouve aux erreurs d'expérience près un volume d'iode équivalent au volume d'acide arsénieux versé. Il ne s'ensuit que la réduction de l'acide vanadique est nulle (1) que si l'on est certain que l'oxyde V^2O^4 n'est pas oxydé par l'iode; pour le démontrer, nous préparons une liqueur renfermant l'oxyde V^2O^4, en réduisant par le chlorure titaneux la solution de vanadate; si l'on ajoute quelques gouttes d'iode et de l'amidon, le virage au bleu s'obtient à la première goutte; l'iode n'oxyde donc pas V^2O^4 (2).

On peut donc titrer le chromate très exactement en présence de vanadate, en utilisant l'acide arsénieux comme réducteur.

La méthode proposée est donc absolument générale et fournit un dosage *direct*, applicable à tous les genres d'aciers.

Nous citons les dosages comparés d'un acier au chrome, vanadium, fourni par le Bureau of Standards :

Dosages publiés par le Bureau of Standards.		Méthode au persulfate.	
1,34			
1,35			
1,37		1,350	
1,33	moyenne 1,35	1,365	moyenne 1,36
1,37		1,370	
1,35			
1,38			

Cette méthode s'est montrée d'un *rendement énorme :* elle a permis au même manipulateur de faire dans sa

(1) En versant un excès de liqueur arsénieuse dans la solution de métavanadate, on n'observe aucune teinte bleue, caractéristique de l'oxyde V^2O^4.

(2) Un excès de chlorure titaneux ne gêne pas, car ce dernier n'est pas oxydé par l'iode.

journée normale 50 dosages de manganèse et 50 dosages de chrome, alors que, par la méthode au chlorate d'une part (dosage du manganèse), et par séparation préalable du chrome par l'ammoniaque d'autre part, un manipulateur unique pouvait à peine conduire 10 à 12 dosages, et fournissait des résultats moins précis.

II. — Méthodes de réduction basées sur l'emploi du chlorure titaneux.

Parmi les réducteurs utilisés dans l'analyse volumétrique, le chlorure titaneux joue un rôle des plus intéressants, et encore peu connu.

Son emploi a été signalé, pour la première fois, par Knecht et Hibbert (1), qui l'ont appliqué au dosage du fer (2).

Nous avons été conduit à l'utiliser dans le dosage de plusieurs métaux, en particulier du *molybdène* et du *vanadium*, dont l'analyse dans les aciers, par les procédés habituels, présente de réelles difficultés. Il nous a permis, de plus, de donner une *réaction spécifique du molybdène et du tungstène*, très intéressante dans le cas de la recherche de traces de ces métaux.

Nous n'avons pas trouvé dans le commerce la solution de chlorure titaneux; on vend du chlorure titanique qui sert à la préparer; mais ce dernier peut être préparé lui-même commodément, avec un excellent rendement.

---

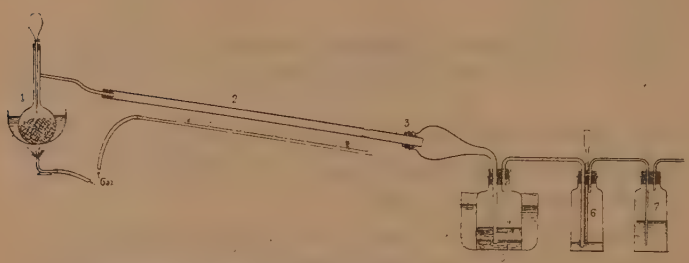
(1) TREADWELL, *Analyse quantitative* (*loc. cit.*, p. 655).

(2) Nous signalons que cette méthode fournit le procédé le *plus élégant* et le *plus précis* pour doser le fer, *principalement dans le cas des faibles teneurs* ($<$ 1 pour 100).

La réduction s'effectuant *à froid*, contrairement au dosage par le chlorure stanneux, permet l'emploi de l'indicateur du fer, le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium. On peut affirmer et doser $0^{mg},1$ de fer.

Préparation du chlorure titanique. — Nous utilisons la méthode de Demarçay; on fait réagir des vapeurs de tétrachlorure de carbone [1] sur du rutile pulvérisé et chauffé vers 450° dans une grille à combustion ou dans un four électrique :

$$TiO^2 + 2CCl^4 = TiCl^4 + 2COCl^2.$$



Préparation du chlorure titanique.

Légende. — 1, ballon renfermant de la tournure de cuivre; 2, tube de porcelaine; 3, rondelle de caoutchouc, appliquée sur tampon d'amiante; 4, tétrachlorure de carbone; 5, chlorure titanique; 6, récipient avec tube de sûreté; 7, absorbeur à potasse.

Il distille un mélange de $TiCl^4$ et de CCl^4; le schéma montre la disposition de l'appareil. Pour obtenir un courant régulier de vapeurs de CCl^4, on fait tomber ce dernier goutte à goutte sur de la tournure de cuivre, placée dans un ballon chauffé au bain-marie. Le tube où est chauffé le rutile est relié à une allonge dont on a courbé à angle convenable la partie étroite, de façon à l'engager dans un flacon à large goulot. Les ligatures sont faites avec grand soin de façon à éviter toute fuite (il est avantageux de paraffiner les bouchons en liège).

Le chlorure titanique est recueilli en majeure partie dans le premier flacon; on dispose, à la suite du deuxième

---

[1] Le tétrachlorure de carbone *industriel*, renfermant 2 à 3 pour 100 de sulfure de carbone, convient très bien.

récipient, un absorbeur à potasse pour décomposer $CO\,Cl^2$ très toxique.

Avant de commencer l'opération, *il est indispensable de dessécher parfaitement l'appareil*, au moyen d'un courant lent d'air sec; des traces d'humidité décomposent en effet $Ti\,Cl^4$ en donnant de l'acide titanique, $Ti\,O^2$, qui obstrue les tubes à dégagement : pour cette raison, il est avantageux d'employer des tubes à section intérieure assez grande (diamètre intérieur : 5^{mm} à 6^{mm}).

Le mélange de $Ti\,Cl^4$ et de $C\,Cl^4$ est recueilli dans une ampoule à décantation; on sépare ainsi la presque totalité de $C\,Cl^4$ entraîné. Par distillation *fractionnée*, on peut séparer complètement $Ti\,Cl^4$ ($t_{éb.}$ $Ti\,Cl^4$: 136°; $t_{éb.}$ $C\,Cl^4$: 78°).

Mais cette opération n'est pas nécessaire.

Préparation du chlorure titaneux. — La liqueur provenant de la séparation du tétrachlorure de carbone est additionnée de deux fois son volume environ de $H\,Cl$. On la réduit par le zinc jusqu'à ce que son titre n'augmente sensiblement plus. La liqueur violette obtenue renferme à côté du chlorure titaneux un peu de chlorure de zinc. Pour les applications pratiques, ce dernier n'est pas gênant du tout; il est donc inutile de le séparer.

Comme les liqueurs de $Sn\,Cl^2$, la solution de $Ti\,Cl^3$ doit se conserver à l'abri de l'air, en atmosphère carbonique par exemple.

Détermination du titre de la solution de chlorure titaneux. — Le titre de la solution doit être déterminé avec *grand soin* avant chaque opération [1]. A cet effet, on utilise une liqueur connue de fer électrolytique (ou simplement de clavecin) ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Fe, à l'état de $Fe\,Cl^3$) [2].

---

[1] *Pratiquement*, il ne varie pas dans un intervalle de 24 heures.

[2] On attaque, au bain-marie, 1^g de fer électrolytique, par $H\,Cl$

La prise de $Fe\,Cl^3$ (25^{cm^3} par exemple) est additionnée de 15^{cm^3} environ de solution de sulfocyanure de potassium (100^g environ par litre) et de quelques centimètres cubes de $H\,Cl$ chimiquement pur (exempt de substances oxydantes : $NO^3\,H$, $NO\,Cl$, etc.).

On verse lentement et *en agitant énergiquement* la solution de $Ti\,Cl^3$ (il est commode d'employer une fiole conique); la décoloration est lente et, si l'agitation n'a pas été suffisante, on est conduit à verser un excès de réducteur. Aussi est-il indispensable de s'assurer avec la liqueur de $Fe\,Cl^3$ que la solution se colore en rose à la première goutte. L'emploi de cette liqueur de retour nous paraît nécessaire; il y a avantage aussi à utiliser *un excès d'indicateur*. Dans ces conditions, on effectue un virage très net, à une ou au moins deux gouttes, avec des liqueurs telles que 1^{cm^3} représente environ 1^{mg} de fer.

APPLICATIONS.

I. — Dosage du molybdène dans les aciers.

Les méthodes que l'on trouve généralement décrites pour le dosage du molybdène *dans les aciers* sont les suivantes :

a. Précipitation du molybdène à l'état de sulfure, après séparation préalable du fer, calcination du sulfure, pesée de $Mo\,O^3$.

b. Réduction de $Mo\,O^3$ (préalablement séparé du fer),

---

pur; la dissolution achevée, on oxyde le fer par du permanganate en poudre, projeté par petites pincées, jusqu'à ce qu'une touche au *ferricyanure* ne soit plus verte. On fait bouillir un quart d'heure pour chasser le chlore; après refroidissement, on étend à 1 litre.

par l'hydrogène naissant, oxydation par MnO^4K titré de l'oxyde inférieur formé.

Nous allons commencer par faire une étude critique de ces procédés; nous donnerons ensuite la méthode proposée au chlorure titaneux.

a. Précipitation du molybdène à l'état de sulfure. — Deux méthodes sont généralement suivies :

1° Après attaque par HCl, additionné de quelques centimètres cubes de NO^3H, on réduit le fer à l'ébullition par un courant de gaz sulfureux; après refroidissement, on sature la liqueur d'acide sulfhydrique, on la place dans une bouteille à pression et l'on maintient plusieurs heures à température voisine de 60°.

2° Après attaque à l'eau régale, on sépare le fer par un alcali en excès; si l'on utilise la potasse ou la soude *en excès, à l'ébullition*, tout le molybdène passe dans la liqueur alcaline, à condition de verser la liqueur d'attaque dans la base; si l'on utilise l'ammoniaque, *trois* séparations sont nécessaires.

La liqueur alcaline est saturée ensuite de H^2S et l'on précipite le sulfure de molybdène, noir, par l'action d'un acide.

Ces méthodes donnent des résultats acceptables dans le cas des teneurs voisines de 1 pour 100 ou supérieures, mais nettement inférieurs dans le cas des teneurs faibles, de l'ordre de 0,2, 0,3 pour 100 par exemple; nous citons plus loin les valeurs trouvées dans des essais synthétiques.

La précipitation *directe* par H^2S après réduction du fer est, en général, difficilement complète; d'autre part, si l'acier renferme des métaux du groupe du cuivre, leur séparation ultérieure s'impose.

La précipitation du sulfure de molybdène à partir du sulfosel alcalin est plus facilement complète; mais la

séparation du sulfure, le lavage sont délicats : le précipité ne se décante bien qu'en milieu *très étendu* (1^l d'eau) et *lentement* (il est bon d'attendre 24 heures).

Les analyses faites, par ces méthodes, sur des liqueurs synthétiques nous ont donné des résultats inférieurs. L'opération est d'ailleurs *longue* et, de plus, la calcination du sulfure à l'état de MoO^3 est délicate (1) en raison de la sublimation facile de cet oxyde.

Dans toute l'étude qui suit, nous avons utilisé des liqueurs synthétiques faites à partir de MoO^3 pur; de l'acide molybdique *pur* du commerce a été chauffé avec précaution au rouge sombre avec un peu d'acide azotique pour détruire les matières organiques; on l'a ensuite fondu avec du carbonate de soude chimiquement pur et l'on a déterminé son titre, sur forte prise, par le procédé au sulfure, très exact pour ces teneurs-là.

Pesé.	Dosage.	
$0^g,280$ MoO^3	0,279	0,279

Nous donnons ci-dessous quelques essais faits d'après le deuxième procédé (précipitation du molybdène dans la solution du sulfosel alcalin).

Les essais synthétiques ont été faits à partir d'une liqueur de molybdate, telle que

$$1^{cm^3} = 0^g,001 \text{ Mo},$$

c'est-à-dire renfermant $1^g,5$ MoO^3 pur au litre; à la liqueur de molybdate, rendue chlorhydrique, nous avons ajouté 10^{cm^3} d'une solution de chlorure ferrique commercial représentant environ 2^g de fer.

---

(1) Il est nécessaire de s'assurer après calcination que l'acide molybdique ne renferme pas de silice provenant de l'alcali utilisé; à cet effet, on volatilise MoO^3 dans un courant de HCl vers 600°; il reste la silice.

Nous donnons aussi le dosage d'un acier au molybdène, dont la détermination a été faite un grand nombre de fois par la méthode au chlorure titaneux que nous décrirons plus loin.

1° *Essais synthétiques :*

Teneur en molybdène de l'essai.	Pourcentage correspondant en supposant la prise de 2g.	Poids de MoO^3 trouvé.	Molybdène pour 100 correspondant.
mg		g	
20	1	0,028	0,930
10	0,5	0,012	0,400
6	0,3	0,0065	0,215

2° *Acier au molybdène :*

Valeurs trouvées par la méthode au chlorure titaneux. { 0,970 / 0,930 / 0,950 / 0,950

Par séparation du molybdène par un alcali et précipitation du sulfosel, nous avons trouvé pour une attaque de 6g :

Poids de MoO^3 { 0,079 / 0,0845 } d'où Mo pour 100 { 0,880 / 0,940

b. Méthode de réduction par le zinc. — Voici, d'après Ledebur (*loc. cit.*, p. 185), le mode opératoire :

« On dissout 1g,5 d'acier dans 20cm³ de NO^3H à 24° B., on évapore à sec, on dissout le résidu dans 20cm³ HCl, on évapore de nouveau et l'on redissout dans 10cm³ HCl; on dissout, d'autre part, dans une fiole graduée (de 30cm³) dans 100cm³ d'eau, 20g de NaOH caustique pour un ferro-molybdène, 10g pour un acier au molybdène, on y verse la solution à analyser, on amène au trait et l'on agite bien. On prélève 200cm³ du filtrat qui correspond à 1g d'acier, on les verse dans une fiole d'Erlenmeyer,

on y ajoute 10^g de zinc, puis 100^{cm^3} de $SO^4 H^2$ chaud, au $\frac{1}{5}$; on chauffe ensuite la fiole au bain de sable pendant 20 à 25 minutes et l'on procède comme pour le dosage du phosphore, sans oublier de doser à part la quantité d'impuretés oxydables contenue dans le zinc; si la teneur en molybdène est faible, on diluera deux fois la solution de caméléon servant au dosage du fer. »

Si l'on admet la formule $Mo^{12} O^{19}$, pour l'oxyde inférieur obtenu, 1^{cm^3} de la liqueur de permanganate du fer correspond à 0,605 de Mo pour 100, la prise étant de 1^g.

Nous avons fait une étude très longue et très soignée de cette méthode; nous ne sommes arrivé à obtenir des résultats acceptables que grâce à certains détails opératoires non mentionnés ci-dessus et qui nous semblent très importants :

1° Si l'on effectue le dosage, d'après Ledebur, sur $1^g,5$ d'acier, le titrage avec une liqueur de $Mn O^4 K$ dédoublée ($1^{cm^3} = 0^{mg},303$ Mo) n'exige qu'un volume d'environ $4^{cm^3},5$ dans le cas d'une teneur égale à 1 pour 100, teneur *la plus courante* dans les aciers. *Il importe donc d'être absolument sûr que seul l'oxyde* $Mo^{12}O^{19}$ *réagit sur le permanganate.*

Or, dans le titrage au permanganate, on constate que la limite d'oxydation est très difficile à déterminer, le virage au rose ne persistant pas; l'hésitation porte sur près de $0^{cm^3},5$, soit, en Mo pour 100, 0,150 environ (et très souvent plus).

Cette incertitude sur le virage provient de l'oxydation *lente* de matières organiques : les lessives de soude caustique ordinaire, neutralisées et acidulées, réagissent sur $Mn O^4 K$; leur action sur le papier du filtre entraîne le passage en solution de matières organiques; enfin, la liqueur d'attaque elle-même renferme des dérivés nitrés (dérivés constituant les teintes Eggertz) incomplètement détruits et qui sont oxydés par le permanganate.

Nous n'avons obtenu de virage certain (coloration rose persistant au moins 1 minute) qu'en oxydant préalablement les dérivés organiques par du permanganate concentré. A cet effet, la liqueur alcaline, neutralisée et acidulée par SO^4H^2, est additionnée de 10^{cm^3} environ de permanganate (liqueur du dosage du fer) : la décoloration du permanganate est visible à l'œil; au bout d'un quart d'heure, la liqueur restant rose, on ajoute alors le zinc.

2° D'autre part, la proportion de soude indiquée est insuffisante pour retenir tout le molybdène; dans l'hydrate de fer, nous avons pu déceler ce métal par le procédé que nous décrirons plus loin.

3° Le poids de zinc à utiliser nous paraît un peu faible.

Voici quelques résultats obtenus sur des liqueurs de molybdate de soude ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Mo):

Teneur en molybdène de l'essai.	Poids de zinc utilisé pour la réduction.	Teneur trouvée en molybdène.
10^{mg}	5^g	7 7,5
10	10	8,3 8,7
10	20	9,6 9,8

4° Enfin, nous signalons que, dans le cas des aciers au *chrome* molybdène, la séparation par la soude *en excès* fait passer une fraction du chrome en liqueur à l'état de *chromite* (1); le sel chromique obtenu après neutralisation est réduit par le zinc à l'état du sel chromeux et la consommation de MnO^4K se trouve fortement augmentée.

Nous allons aborder maintenant l'exposé de la méthode que nous avons établie. Nous étudierons

(1) Nous avons donné des précisions dans le dosage du chrome.

successivement l'équation de réduction (essais synthétiques sans fer), l'influence de l'acidité et de la concentration en molybdène; nous donnerons ensuite les conditions d'application de la méthode aux aciers (essais synthétiques avec fer, excès d'alcali nécessaire pour la séparation de tout le molybdène, en une *seule* opération).

Méthode au chlorure titaneux. — *Principe.* — Soit une liqueur de molybdate alcalin.

En milieu faiblement chlorhydrique (acidité libre voisine de 1^{cm^3} HCl à 22° B. dans 100^{cm^3} environ de liqueur) et pour des concentrations faibles en molybdène ($< 0^g,100$ Mo par litre), le chlorure titaneux réduit l'acide molybdique à l'état d'oxyde de formule bien définie : Mo^2O^5.

Pour démontrer cette réaction, nous avons traité des liqueurs connues de molybdate par le chlorure titaneux; la fin de la réduction n'étant décelée par aucun caractère, nous versons un excès de réducteur; cet excès est dosé à l'aide d'une liqueur de retour ne réagissant pas sur l'oxyde inférieur de molybdène; nous utilisons à cet effet la liqueur de $FeCl^3$ servant à établir le titre de chlorure titaneux ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Fe); ce dernier titrage est fait en présence de sulfocyanure. Comme ce dernier donne aussi avec le molybdène une réaction colorée, nous décrirons d'abord cette réaction.

Étude de la réaction colorée du sulfocyanure et du molybdène; réaction très sensible du molybdène. — Si l'on ajoute du sulfocyanure à une liqueur chlorhydrique de molybdate alcalin, on n'observe aucune coloration : l'acide molybdique, MoO^3, ne donne donc pas de réaction colorée avec le sulfocyanure.

Versons au contraire du chlorure titaneux; MoO^3 est réduit, on obtient une teinte qui va du *vermeil au rouge*

sang, suivant la concentration en molybdène. La réaction classique généralement décrite est la suivante :

« Si l'on traite la solution acide de molybdène par Sn ou $Sn\,Cl^2$, on obtient un précipité rouge sang, même en présence d'acide phosphorique » [TREADWELL, *Analyse qualitative* (*loc. cit.*, p. 495)]. On peut rendre cette réaction *excessivement sensible* et s'en servir pour déceler des *traces de molybdène*, en opérant de la façon suivante :

On verse *goutte à goutte* le chlorure titaneux, la *teinte de la liqueur monte progressivement;* des traces de molybdène ($0^{mg},5$ Mo dans 500^{cm^3} de liqueur) se décèlent ainsi facilement; si la teneur en molybdène de la liqueur est de quelques milligrammes, la teinte passe du vermeil au rouge sang, rappelant la coloration donnée par les sels ferriques; si l'on cesse de verser du chlorure titaneux, elle décroît lentement et passe au jaune or au bout d'une dizaine de minutes environ. S'il reste de l'acide molybdique non réduit, les mêmes phénomènes se reproduisent par addition nouvelle de chlorure titaneux; quand *tout* l'acide molybdique est réduit, la teinte obtenue, jaune or, reste fixe et ne *varie plus par addition de* $Ti\,Cl^3$ (1).

Ainsi, la réaction colorée du sulfocyanure et du molybdène caractérise des oxydes dont le degré d'oxydation est différent de $Mo\,O^3$; les liqueurs acides renfermant l'oxyde $Mo^{12}\,O^{19}$, provenant de la réduction de $Mo\,O^3$ par le zinc, donnent aussi avec le sulfocyanure la même teinte jaune or; celle-ci nous paraît donc caractéristique de tous les degrés de réduction de $Mo\,O^3$, à partir de $Mo^2\,O^5$.

L'indicateur utilisé dans le titrage de l'excès de chlorure titaneux versé donne donc une réaction colorée à la fois avec le fer et avec le molybdène; par suite, il est difficile de déceler à quel instant précis l'excès de réducteur

(1) Pour une concentration donnée en molybdène, l'intensité de la teinte croît avec l'acidité libre.

est détruit, la coloration due au sulfocyanure ferrique se superposant à la teinte jaune or donnée par le molybdène. On tourne commodément la difficulté en opérant de la façon suivante :

On verse du chlorure ferrique, *en agitant soigneusement*, jusqu'à teinte rouge faible persistante, et l'on ajoute du chlorure titaneux goutte à goutte jusqu'au virage au jaune or; ce dernier se saisit très *facilement* avec de l'habitude.

Dans les conditions d'acidité et de concentration en molybdène que nous décrirons, le chlorure ferrique versé en excès n'oxyde pas sensiblement l'oxyde Mo^2O^5.

Remarque. — D'après ce qui a été dit de la réaction colorée du molybdène et du sulfocyanure, on comprend que ce dernier ne doit pas être mis avant la réduction; la teinte rouge que donnerait le molybdène, et dont la décroissance est lente, rendrait impossible l'emploi de la liqueur de retour.

Essais synthétiques sans fer. — Pour établir la réaction de réduction, nous avons effectué une série d'essais synthétiques. Nous avons utilisé les liqueurs suivantes :

Liqueur de molybdate..... $1^{cm^3} = 1^{mg}$ de molybdène
Liqueur de $TiCl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},1$ de fer

Dans chaque essai on a ajouté 500^{cm^3} d'eau, 4^{cm^3} HCl à 22° B.

Les résultats obtenus sont condensés dans le Tableau suivant :

Teneur en molybdène.	$TiCl^3$ versé.	$FeCl^3$ versé.	$TiCl^3$ utilisé pour la réduction.	Rapport $\frac{TiCl^3 \text{ utilisé}}{\text{Teneur en Mo}}$
	cm^3	cm^3	cm^3	
10^{mg}	5,9	0,65	5,32	0,532
	6,4	1,2	5,32	
15	9,3	1,4	8,04	0,536
20	11,4	0,95	10,55	0,527
25	16,15	3,45	13,14	0,526
30	19,75	4,55	15,65	0,522

Le Tableau ci-dessus montre qu'entre les quatre premiers rapports, l'écart extrême est de $\frac{1,98}{100}$ en valeur relative; l'approximation est un peu moindre pour le dernier.

Si l'on admet la réaction

$$(1) \qquad 2\,MoO^3 = Mo^2O^5 + O,$$

comme 16 d'oxygène correspondent à 112 de fer, 1^{mg} de fer correspond à $1^{mg},714$ de molybdène; par suite, le volume de $TiCl^3$ utilisé pour la réduction correspond à

$$5,32 \times 1,1 \times 1,714 = 10^{mg},1\,Mo.$$

On retrouve, au $\frac{1}{100}$, la teneur en molybdène de l'essai. La précision des dosages ne donne pas plus; le virage est connu à une division près.

On peut donc conclure que la réduction de MoO^3 par le chlorure titaneux conduit à l'oxyde Mo^2O^5.

La teneur en molybdène de l'essai est donc représentée par

$$A_{gr} = 1,714 \times n,$$

n étant le nombre de centimètres cubes de chlorure titaneux utilisés, évalués *en grammes de fer.*

Influence de l'acidité libre. — A un même volume d'eau, 500^{cm^3}, renfermant la même teneur de molybdate alcalin, 20^{mg} de Mo, exactement neutralisée, on a ajouté une proportion croissante de HCl pur.

Du volume total de $TiCl^3$ versé, on a retranché la valeur en chlorure titaneux de la liqueur de retour employée.

Liqueur de $TiCl^3$... $1^{cm^3} = 1^{mg},03\,Fe = 1^{mg},76\,Mo$

Volume de HCl à 22° B.	Volume de $TiCl^3$ utilisé pour la réduction.	Valeur trouvée en molybdène.	Erreur relative.
cm^3	cm^3	mg	
1	11,3	19,88	0,006
5	11,3	19,88	0,006
10	11,5	20,2	0,010
20	11	19,3	0,035
30	10,65	18,7	0,065

Les résultats précédents montrent que pour une acidité libre supérieure à 10^{cm^3} HCl à 22° B. dans 500^{cm^3} de liqueur, on obtient des résultats nettement plus faibles; d'autre part, quand l'acidité libre croît, la teinte donnée par le molybdène et le sulfocyanure augmente d'intensité, à concentration en molybdène constante, et le virage devient plus difficile à saisir.

Nous attribuons l'infériorité des résultats obtenus dans ce cas à une oxydation de Mo^2O^5 par la liqueur de retour; *on peut s'en rendre compte directement* en utilisant la réaction que nous avons signalée plus haut pour déceler des traces de molybdène; nous avons vu en effet que si dans une liqueur renfermant de l'acide molybdique on verse goutte à goutte du chlorure titaneux, la teinte *monte progressivement.*

Supposons qu'il y ait eu réoxydation d'une fraction de l'oxyde Mo^2O^5 par la liqueur de retour; quand l'excès de $Fe\,Cl^3$ sera réduit (virage), si l'on continue à verser goutte à goutte du chlorure titaneux, on constatera la montée de la teinte [1]; c'est ce que l'expérience vérifie quand l'acidité de la liqueur dépasse la concentration indiquée.

Il y aurait intérêt à trouver un indicateur qui permettrait de saisir la fin de la réduction de $Mo\,O^3$. Le titrage serait alors simplifié et d'autre part la cause d'erreur due à une oxydation partielle de $Mo^2\,O^5$ par la liqueur de retour serait par là même supprimée.

Influence de la concentration en molybdène. — A un

---

[1] L'expérience montre, en effet, qu'étant donnée une solution peu acide renfermant à la fois du chlorure ferrique et de l'acide molybdique, le *chlorure titaneux réduit le sel ferrique avant l'acide molybdique;* si, en effet, on ajoute à la liqueur du sulfocyanure *avant le titrage,* on constate que lorsque la coloration rose due au sulfocyanure ferrique disparaît, elle fait place à la coloration caracté-

même volume d'eau, 200^{cm^3}, on a ajouté des teneurs croissantes en molybdène et le même volume d'acide libre (1^{cm^3} HCl pur pour 100^{cm^3} de liqueur).

Teneur en molybdène de l'essai.	Volume de $TiCl^3$ versé.	Volume de $FeCl^3$ versé.	Valeur trouvée en molybdène.	Erreur relative pour 100.
mg	cm³	cm³	mg	
5	8,35	5,3	4,95	0,01
10	7,9	1,75	10,2	0,02
15	16,1	7,5	14,6	0,025
20	19,3	8	19,2	0,04
30	23,6	6,6	28,7	0,043
50	35,5	7,8	45,7	0,086

Le Tableau précédent montre que pour des concentrations en molybdène voisines de 20^{mg} de molybdène dans 200^{cm^3}, c'est-à-dire de $0^g,100$ de molybdène par litre, on obtient des résultats inférieurs.

D'ailleurs, quand la teneur de l'essai en molybdène croît pour une acidité libre constante, la teinte donnée par le

---

ristique du molybdène, augmentant par addition progressive de chlorure titaneux.

Expériences. — Les essais suivants ont été faits dans les mêmes conditions d'acidité 1^{cm^3} HCl dans 100^{cm^3} de liqueur :

Liqueur de $TiCl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},001$ Fe
Liqueur de Mo..... $1^{cm^3} = 1^{mg}$ Mo

Volume de la liqueur de molybdène.	Volume de $FeCl^3$.	Volume de $TiCl^3$ versé jusqu'à disparition de la teinte du sulfocyanure ferrique.
cm³	cm³	cm³
4	2	2,1
1	1	1,05
1	3	3,1

Le volume de chlorure titaneux versé jusqu'à disparition de la coloration due au sel ferrique correspond exactement à la réduction de ce dernier.

Cette hiérarchie, dans la réduction par le chlorure titaneux, est très intéressante.

sulfocyanure et le molybdène augmente d'intensité et le virage se saisit moins facilement; la précision de la mesure diminue. Nous attribuons comme précédemment l'infériorité des résultats à une oxydation partielle dans ce cas de Mo^2O^5 par le chlorure ferrique.

D'après ce qui précède, la méthode n'est pas assez précise pour être appliquée au dosage des ferro-molybdènes, dont les teneurs atteignent 70 pour 100; même en attaquant $0^g,1$ seulement du ferro-alliage, la prise renferme 70^{mg}, c'est-à-dire une teneur supérieure à la limite indiquée plus haut.

Application aux aciers. — Dans l'attaque, on évite l'emploi de NO^3H en raison de son action sur le chlorure titaneux; de même les *réactifs utilisés doivent être rigoureusement exempts de substances oxydantes*, de façon que l'essai à blanc dû à ces réactifs soit négligeable ou de l'ordre de 2 à 3 divisions seulement de chlorure titaneux [1]. A cet effet, on utilise de l'acide chlorhydrique chimiquement pur (dans l'établissement du titre du chlorure titaneux, si l'acide chlorhydrique renferme des oxydants, la teinte rouge du sulfocyanure ferrique remonte *très rapidement* après la réduction; les résultats obtenus, non constants, varient avec la proportion de cet acide utilisé); de même on emploie la soude du sodium ou du sulfate ou la potasse du sulfate. Ces réactifs sont évidemment coûteux, mais le bénéfice que l'on retire de la *rapidité du dosage* et de la *précision* obtenue, est une compensation.

Mode opératoire. — On attaque 4^g d'acier par HCl concentré (40^{cm^3}) au bain de sable en recouvrant le becher d'un verre de montre; la dissolution achevée, on oxyde

---

[1] Pour l'obtenir dans des conditions tout à fait comparables à celles du dosage, on traite 4^g d'un acier *au carbone* par le procédé décrit; le titrage donne l'essai à blanc.

le fer en ajoutant par pincées du MnO^4K en poudre, $2^g,5$ environ); on fait bouillir quelques minutes pour chasser le chlore; on s'assure qu'il ne s'en dégage plus à la réaction de l'iodure d'amidon (papier imprégné de KI et d'amidon); on peut aussi vérifier qu'une touche au ferricyanure, sur porcelaine, reste faiblement verdâtre; on se place toujours dans ce cas en rajoutant au besoin quelques gouttes d'une solution de SO^4Fe.

On verse ensuite en un mince filet la liqueur d'attaque bouillante dans un *excès* (70^{cm^3} à 80^{cm^3} environ) de lessive à 36° B. de potasse ou de soude également à l'ébullition et légèrement diluée. On *agite bien* en effectuant le mélange; dans ces conditions, tout le molybdène passe en liqueur malgré la forte prise. On complète à 500^{cm^3} dans une fiole jaugée; en tenant compte approximativement de la dilatation apparente du liquide, on peut faire la mesure à chaud (en ajoutant 8^{cm^3} à 10^{cm^3} au-dessus du trait de jauge) et filtrer aussitôt une partie aliquote, 250^{cm^3}.

Dans ces conditions, la séparation du fer est très rapide (1), l'erreur commise en négligeant le volume du précipité est de l'ordre du $\frac{1}{100}$ en valeur relative, la précision est donc suffisante pour des analyses industrielles.

La prise de 250^{cm^3} est neutralisée exactement par H Cl pur, en utilisant comme indicateur un papier sensible de tournesol bleu (2); si l'on dépasse, on revient avec un alcali; on dilue ensuite à 500^{cm^3} environ, on rajoute 4^{cm^3} à 5^{cm^3} H Cl et l'on titre après refroidissement.

Le dosage complet s'effectue en 2 heures environ, tandis que le dosage au sulfure nécessite plus d'une journée.

---

(1) Nous estimons que l'erreur provenant du lavage imparfait du précipité très volumineux d'hydrate de fer est, au moins, aussi grave que celle qui consiste à négliger le volume du précipité.

(2) Le papier dont nous nous servons vire nettement au rouge pour une acidité de 1^{cm^3} d'acide *normal* dans 100^{cm^3} d'eau.

La méthode a été vérifiée sur des essais synthétiques avec fer, c'est-à-dire des liqueurs connues de molybdate, additionnées de chlorure ferrique (nous nous sommes placé dans le cas de l'attaque de 4^g d'acier; le volume de $Fe\,Cl^3$ utilisé représentant 4^g de fer).

Du volume de chlorure titaneux versé, on a retranché d'abord l'essai à blanc, déterminé avec grand soin, comme nous l'avons indiqué plus haut, ensuite le volume de la liqueur de retour utilisée, évalué en chlorure titaneux.

L'essai à blanc a été trouvé égal à $0^{cm^3},3$. Le dosage a été effectué sur la moitié seulement de la prise; l'erreur *absolue* étant l'erreur la plus intéressante à considérer au point de vue du dosage industriel de l'acier, nous donnerons les résultats en indiquant le pourcentage en molybdène qui correspondrait à un acier attaqué sur prise de 2^g.

Essais synthétiques avec fer :

Liqueur de $Ti\,Cl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},1\,Fe = 1^{mg},88\,Mo$
Liqueur de molybdène... $1^{cm^3} = 1^{mg}\,Mo$

Teneur en molybdène de la prise de dosage.	Molybdène pour 100 correspondant.	$Ti\,Cl^3$ utilisé pour la réduction.	Teneur en molybdène trouvée.	Molybdène pour 100 correspondant.
mg	cm³	cm³	mg	
6	0,3	3,1	5,3	0,265
10	0,5	5,4	10,1	0,500
16	0,8	8,5	15,8	0,790
20	1	10,4	19,55	0,975
30	1,5	15,6	29,3	1,465

Remarques. — 1° Si l'acier renferme du *tungstène*, celui-ci doit être préalablement éliminé entièrement; deux insolubilisations en milieu chlorhydrique sont nécessaires.

2° Si l'acier renferme du *chrome*, la méthode reste très exacte, *le chlorure titaneux ne réduisant pas le sel chromique* qui a passé dans la solution alcaline.

3° On trouvera plus loin l'étude du cas où l'acier renferme en même temps du vanadium.

Remarque. — *Excès d'alcali nécessaire pour la séparation du fer et du molybdène.* — La proportion de soude ou de potasse que nous avons indiquée dans le mode opératoire peut *a priori* paraître excessive; nous allons montrer qu'un grand excès est nécessaire, si l'on veut séparer tout le molybdène en une *seule* opération; nous supposons l'acier attaqué sur 4^g, de façon à obtenir le maximum de sensibilité dans le dosage.

Les essais ci-dessous ont été faits de la façon suivante : à 20^{cm^3} de chlorure ferrique commercial, représentant 4^g de fer, on a ajouté 10^{cm^3} H Cl à 22° B., 50^{cm^3} d'eau, et des teneurs en molybdène variables; on a d'autre part fait varier l'excès d'alcali libre; dans chaque expérience, l'alcali a été dilué à 150^{cm^3}; la liqueur ferrique a été versée bouillante en un mince filet dans la liqueur alcaline également portée à l'ébullition. (Dans les conditions de dilution décrites, il n'y a pas à craindre de projection.)

Rappelons d'abord que 100^{cm^3} de lessive de soude à 36° B. renferment 40^g de Na OH; que la séparation de 4^g de fer exige $8^g,56$ Na OH, soit $21^{cm^3},4$ de lessive; que la neutralisation de 10^{cm^3} d'acide chlorhydrique à 22° B., renfermant $4^g,1$ de H Cl, exige $4^g,47$ Na OH, soit $11^{cm^3},2$ de lessive.

Teneur en molybdène.	Volume de lessive utilisé.	Excès.	Excès calculé en Na OH.	Dosage du molybdène.	Erreur relative (pour 100).
mg	cm³	cm³	g	mg	
10.....	50	17,5	7	8	20
	70	37,5	15	10,1	1
20.....	50	17,5	7	18,2	18
	70	37,5	15	20,1	0,5
30.....	50	17,5	7	23,5	21,7
	70	37,5	15	29,5	1,6
40.....	50	17,5	7	30,5	23,7
	70	37,5	15	39,3	2,3

Des expériences précédentes, on peut conclure :

1° Que la proportion de soude à employer ne varie pas sensiblement avec la teneur en molybdène;

2° Qu'un excès de 7^g, pour une prise de 4^g d'acier, est nettement insuffisant;

3° Que l'excès de 15^g indiqué permet d'obtenir d'excellents résultats.

II. — Dosage du vanadium dans les aciers.

Nous examinerons d'abord la méthode de Lindemann, la plus généralement suivie; nous développerons ensuite la méthode que nous proposons, basée sur l'emploi du chlorure titaneux; le dosage du vanadium est possible dans des conditions analogues à celles du molybdène; nous avons pu le rendre plus simple encore, en supprimant l'emploi de la liqueur de retour, grâce à l'addition d'un indicateur qui est l'acide molybdique lui-même.

Après avoir établi l'équation de réaction, nous préciserons les conditions du dosage et, en particulier, de la séparation du fer et du vanadium par un alcali. Enfin, nous montrerons que la méthode au chlorure titaneux fournit une solution élégante du dosage des aciers renfermant à la fois molybdène et vanadium.

La méthode de Lindemann est la suivante : Attaque de l'acier à l'eau régale, évaporation à sec avec un excès de HCl pour éliminer NO^3H; *extraction du fer à l'éther;* le vanadium reste dans la solution non éthérée; évaporation jusqu'aux fumées blanches en présence de SO^4H^2; le vanadium est réduit à l'état d'oxyde V^2O^4; ce dernier est alors oxydé, *à chaud* (60°), en *milieu concentré* (150^{cm^3} environ) avec une liqueur titrée de MnO^4K; on utilise en général la liqueur de dosage de fer, étendue 4 fois ($1^{cm^3} = 0^g,0025$ Fe $= 0^g,00227$ V); la valeur en vanadium du centimètre cube de MnO^4K est donc relativement élevée; *a priori*, le dosage ne sera précis que si aucune impureté ne réagit sur le permanganate.

Cette méthode ne donne de résultats acceptables que pour les teneurs élevées $\geqq 1$ pour 100; appliquée à des aciers sans vanadium, elle fournit des chiffres représentant au moins 0,100 pour 100 et pouvant atteindre 0,200 pour 100. Comme un certain nombre d'aciers au vanadium n'ont qu'une teneur de 0,2, 0,3 pour 100, les résultats obtenus par cette méthode n'ont donc aucun sens.

Ces erreurs tiennent à plusieurs causes :

1° Nous avons observé souvent qu'une partie du fer, non extrait à l'éther, était incomplètement oxydée et, par suite, consommait du permanganate (l'élimination du fer par l'éther n'est en effet à peu près complète qu'en milieu exclusivement chlorhydrique; or, une seule évaporation avec un excès de HCl ne suffit pas pour éliminer tout l'acide azotique).

On peut remédier *apparemment* à cet inconvénient en rajoutant, avant le titrage, du MnO^4K en excès; on réduit ensuite l'excès de permanganate et l'acide vanadique formé par une solution de sel ferreux; mais, pour titrer ensuite V^2O^4 obtenu, il faut déterminer la limite d'oxydation du sel ferreux; on utilise la touche au ferricyanure de potassium : quand l'excès de sel ferreux est oxydé, la touche cesse d'être verdâtre pour devenir jaune; malheureusement, cette opération manque absolument de précision [1], et l'on ne peut obtenir de résultats convenables qu'en faisant plusieurs essais successifs (réduction, oxydation) et prenant la moyenne.

2° Si l'acier renferme 3 à 5 pour 100 de *chrome* ou de *nickel*, le virage devient très difficile à saisir en raison de la teinte verte; or, un grand nombre d'aciers à outils renfermant du vanadium sont à teneur élevée en chrome.

---

[1] Les écarts obtenus en recommençant l'expérience atteignent plusieurs divisions de MnO^4K.

3° Nous signalons enfin que pour obtenir un virage net, c'est-à-dire une teinte rose persistant à la fin de l'oxydation, il faut effectuer le titrage non pas à froid comme quelques auteurs l'indiquent, mais *à chaud* (60°).

Méthode au chlorure titaneux. — Dans des conditions tout à fait analogues à celles du dosage du molybdène, l'acide vanadique, V^2O^5, est réduit par le chlorure titaneux, à l'état d'oxyde bleu, V^2O^4.

Pour le vérifier, nous avons réduit des liqueurs titrées de métavanadate d'ammoniaque; $0^g,200$ de ce sel, purifié par cristallisation, ont donné à la calcination un poids d'acide vanadique de

$$\left.\begin{matrix} 0^g,154 \\ 0^g,155 \end{matrix}\right\} \text{théorique } (0^g,1557);$$

$2^g,29$ de ce sel ont été dissous dans l'eau chaude; la solution, après refroidissement, a été étendue à 1^l ($1^{cm^3} = 0^g,001$ V).

Les expériences ont été faites de la façon suivante :

A un volume de 500^{cm^3} d'eau, acidulée par 5^{cm^3} H Cl à 22° B., nous avons ajouté des teneurs croissantes en vanadium; dans la liqueur obtenue, nous avons versé un excès de chlorure titaneux qui a été dosé avec la liqueur de retour, $FeCl^3$.

Liqueur de $TiCl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},02$ Fe

Teneur en vanadium de l'essai.	$TiCl^3$ versé.	$FeCl^3$ versé.	$TiCl^3$ utilisé pour la réduction, évalué en fer.
mg	cm³	cm³	mg
5	6,5	1,2	5,43
10	12,1	1,5	10,84
15	18,2	2,35	16,2

Si l'on admet l'équation de réduction

$$V^2O^5 = V^2O^4 + O,$$

à 56 de fer correspondent 51 de vanadium; les chiffres de vanadium calculés d'après cette équation sont donc respectivement

$$4^{mg},95, \qquad 9^{mg},86, \qquad 14^{mg},75;$$

ils reproduisent la teneur initiale de l'essai à près du $\frac{1}{100}$ en valeur relative.

Nous n'insistons pas davantage sur le dosage effectué dans les conditions analogues à celles du dosage du molybdène, parce que nous avons pu ultérieurement le simplifier, en *supprimant l'emploi de la liqueur de retour*. Nous ajoutons à la liqueur de vanadate un indicateur, qui est l'acide molybdique [1].

En effet, l'expérience montre que si l'on verse du chlorure titaneux dans une liqueur peu acide de vanadate et de molybdate, *préalablement additionnée de sulfocyanure*, l'acide molybdique ne se réduit effectivement que lorsque tout l'acide vanadique a passé à l'état d'oxyde V^2O^4; à ce moment seulement la teinte jaune or, caractéristique du molybdène, *persiste par agitation* et monte par addition d'une goutte ou deux de chlorure titaneux; le virage est excessivement net et peut très bien se saisir à une goutte.

Si l'on examine la réaction de plus près, on constate qu'en réalité l'acide molybdique commence bien à se réduire, mais l'oxyde Mo^2O^5 formé réduit au fur et à mesure l'acide vanadique en se réoxydant lui-même en acide molybdique. En effet, si l'on verse goutte à goutte le chlorure titaneux, sans agiter, on aperçoit des stries jaunes; la coloration disparaît par agitation.

Nous montrerons l'influence de l'acidité libre sur la

---

[1] Nous y avons été conduit par l'étude des aciers au molybdène-vanadium.

réaction; donnons d'abord quelques expériences de vérification, faites en milieu très peu acide.

Expériences de vérification. — Nous allons d'abord vérifier l'exactitude du procédé dans des essais synthétiques sans fer. La liqueur de vanadium utilisée est la liqueur de VO^3 Am telle que $1^{cm^3} = 0^g,001$ V.

Dans le même volume d'eau, 500^{cm^3}, on a versé des volumes croissants de liqueur de vanadium; dans chaque essai, on a ajouté 3^{cm^3} de la liqueur de molybdène ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Mo), 1^{cm^3} H Cl pur, mesuré à la burette au $\frac{1}{20}$, et 20^{cm^3} de la solution de sulfocyanure à 100^g par litre.

Liqueur de $TiCl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},03$ Fe $= 0^{mg},937$ V

Teneur de l'essai en vanadium.	Volume de $TiCl^3$ versé.	Valeur trouvée.	Erreur relative.
5^{mg}	$5^{cm^3},3$ / $5^{cm^3},25$	$4^{mg},93$	0,014
10	10,6 / 10,6	9,93	0,007
20	21 / 20,9	19,6	0,02
40	41,9 / 41,8	39,2	0,02

On retrouve à une grande approximation la teneur initiale de l'essai.

Influence de l'acidité libre. — A un même volume d'eau, 500^{cm^3}, renfermant une même teneur en vanadium, 10^{mg}, et additionné de 3^{cm^3} de la liqueur de molybdène

($1^{cm^3} = 0^g,001$ Mo),

de 20^{cm^3} de la solution de sulfocyanure, on a ajouté un volume variable de H Cl pur, mesuré à la burette.

Liqueur de $TiCl^3$..... $1^{cm^3} = 1^{mg},03$ Fe $= 0^{mg},937$ V

Volume de H Cl.	Volume de Ti Cl³.	Valeur trouvée.	Erreur relative.
cm³	cm³	mg	
1	10,6 10,6	9,93	0,007
2	10,6 10,5	9,88	0,012
3	10,3 10,4	9,7	0,03
4	10,1 10,2	9,5	0,05
5	9,8 9,8	9,2	0,08
10	9,1 9,2	8,66	0,13

Ainsi quand l'acidité libre croît, l'erreur relative augmente rapidement; il est vraisemblable que dans ce cas la réduction de l'acide molybdique persiste, avant que tout l'acide vanadique soit réduit.

L'acidité correcte ($< 4^{cm^3}$ H Cl à 22° B. par litre) est très facile à réaliser quand on effectue la neutralisation au papier de tournesol sensible.

Influence de la concentration en vanadium. — Nous avons fait les expériences suivantes :

A un même volume de liqueur, 200^{cm^3}, renfermant 1^{cm^3} H Cl à 22° B., nous avons ajouté 3^{cm^3} de liqueur de molybdène ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Mo), 15^{cm^3} de sulfocyanure et des teneurs croissantes en vanadium :

Liqueur de VO^3Am. $1^{cm^3} = 1^{mg}$ vanadium
Liqueur de $TiCl^3$.. $1^{cm^3} = 1^{mg},001$ fer $= 0^{mg},91$ vanadium

Volume de la liqueur de vanadium.	Volume d'eau.	Volume de Ti Cl³ utilisé pour la réduction.	Valeur trouvée en vanadium.	Erreur relative.
cm³	cm³	cm³	mg	
5	195	5,35	4,87	0,026
10	190	10,75	9,78	0,022
15	185	16,35	14,9	0,006
25	175	27,3	24,85	0,006
50	150	53,8	48,9	0,022

Quand la concentration en vanadium croît, les résultats obtenus restent excellents.

La méthode est donc applicable aux ferro-vanadiums (1).

Application au dosage du vanadium dans les aciers. — L'attaque se fait dans les mêmes conditions que pour les aciers au molybdène; mais la séparation quantitative du vanadium par les alcalis est plus délicate.

L'hydrate de fer a en effet un pouvoir absorbant considérable pour l'acide vanadique; pour qu'une *seule* séparation donne tout le vanadium dans la liqueur alcaline, il faut que la proportion d'hydrate de fer ne soit pas trop élevée, bien qu'il y ait un excès d'alcali. L'attaque est faite sur 1^g ou $1^g,5$ seulement, et l'on utilise quand même pour la séparation du fer 100^{cm^3} d'une lessive alcaline à 36° B.

Le coefficient du vanadium étant approximativement deux fois plus faible que celui du molybdène, la précision du dosage reste du même ordre, bien que la prise soit plus faible; si l'on veut opérer sur prise plus forte, on réunit deux prises de $1^g,5$, après séparation par les alcalis (2).

Essais synthétiques avec fer. — Les essais synthétiques que nous donnons ont été faits par le *manipulateur lui-même* chargé de doser le vanadium au laboratoire; le dosage a été effectué sur la moitié de la prise.

---

(1) Nous indiquons plus loin que la séparation du fer et du vanadium par les alcalis est plus délicate que celle du molybdène.

Dans le cas des ferro-vanadiums, en raison de l'importance de la teneur, il sera donc nécessaire de s'assurer que l'hydrate de fer n'a pas retenu de vanadium.

(2) On peut aussi séparer la majeure partie du fer par la méthode de Rothe, après évaporation à sec en milieu chlorhydrique, et reprise par cet acide jusqu'à consistance sirupeuse; on peut facilement dans ces conditions attaquer 5^g et même 10^g d'acier. Après avoir chassé l'éther du résidu aqueux renfermant tout le vanadium, on continue d'après la méthode indiquée plus haut.

Teneur en fer de l'essai.	Teneur en vanadium de la prise de dosage.	Pourcentage correspondant de vanadium, calculé pour une prise de 1g.	Valeur trouvée (V pour 100).
1g	5mg	0,5	0,510 0,480
1,5	5	0,5	0,485 0,470
1	10	1	0,985 0,970
1	15	1,5	1,475 1,490

Comme dans le cas du molybdène, le dosage ne demande que *deux* heures environ, contrairement au dosage par la méthode de Lindemann, qui exige au moins 6 heures; les résultats sont précis; nous avons dosé en particulier par ce procédé deux aciers *standards* du Bureau of Standards de Washington.

Méthode au chlorure titaneux.		Valeurs trouvées en Amérique dans des laboratoires différents.		
Acier au vanadium seul.				
0,145 0,155 0,150	moy. 0,150	0,143 0,147 0,160	0,124 0,140 0,168	moy. 0,150
Acier au CrV.				
0,180 0,190 0,180	moy. 0,183	0,204 0,207 0,216 0,185	0,220 0,206 0,224 0,194	moy. 0,207

Influence de l'excès d'alcali sur la séparation du fer et du vanadium. — Pour déterminer l'excès d'alcali nécessaire pour obtenir tout le vanadium en solution, dans une *seule* séparation, nous avons effectué une série d'essais synthétiques, où nous avons fait varier respectivement

la teneur en fer, la teneur en vanadium et la concentration en alcali; toutes les expériences que nous citons ont été faites avec une lessive de soude à 36° B.; on se reportera pour le détail des expériences à ce que nous avons dit plus haut à propos de la séparation du fer et du molybdène.

Teneur en fer.	Teneur en vanadium.	Volume de lessive de soude.	Excès.	Excès calculé en NaOH.	Dosage du vanadium.	Erreur relative pour 100.
g	mg	cm³	cm³	g	mg	
0,200	10	22	10	4	9,2	8
		32	20	8	9,8	2
0,200	20	22	10	4	18,5	7,5
		32	20	8	19,5	2,5
0,5	10	24	10	4	8,4	16
		34	20	8	8,95	10,5
		64	50	20	9,85	1,5
0,5	20	24	10	4	16,8	16
		34	20	8	18	10
		64	50	20	19,5	2,5
1	10	40	23,5	9,5	8,2	18
		60	43,5	17,5	8,8	12
		80	63,5	25,5	9,6	4
		100	83,5	35,5	9,85	1,5
1	20	40	23,5	9,5	16	20
		60	43,5	17,5	17,5	12,5
		80	63,5	25,5	18,6	7
		100	83,5	33,5	19,5	2,5
1	30	40	23,5	9,5	24	20
		60	43,5	17,5	26	13,3
		80	63,5	25,5	27,6	8
		100	83,5	33,5	28,5	5
2	10	45	20	8	6,4	36
		65	40	16	7,4	26
		85	60	24	8,2	18
		105	80	32	9,5	5

Les expériences qui précèdent montrent : 1° Que pour un même excès d'alcali libre et une même teneur en vanadium, la fraction du vanadium qui reste dans le fer croît très rapidement avec la teneur en fer.

Par exemple, pour un excès de 8^g Na OH et une teneur en vanadium de $0^g,010$, l'erreur qui n'est que 2 pour 100, dans le cas de $0^g,2$ de fer, passe à 36 pour 100, pour une teneur en fer de 2^g.

2° Que pour une teneur en fer donnée et un excès d'alcali donné, l'influence de la concentration en vanadium, *du moins dans les teneurs utilisées, qui sont celles des aciers*, paraît négligeable.

3° Que la séparation du vanadium et du fer par un alcali en excès est délicate, et beaucoup moins facile que celle du molybdène.

La séparation du fer dans les *ferro-vanadiums*, en particulier, devra être particulièrement soignée, en raison de l'importance de la teneur (40 à 50 pour 100 de V); on attaquera le ferro-alliage sur $0^g,25$; on effectuera deux séparations avec un excès d'alcali, soit 60^{cm^3} de lessive à 36° B.

Remarque. — Pour rechercher le vanadium retenu par l'hydrate de fer, on redissout le précipité et l'on effectue une nouvelle séparation. Au lieu de faire le dosage par la méthode précédente, on peut utiliser la méthode colorimétrique, spécifique, et plus sensible. Cette méthode a été décrite par Maillard (*Bull. Soc. ch.*, t. XXIII, 1900); nous signalons que pour obtenir des teintes *pures*, il est nécessaire, avant la séparation du fer par la soude, de détruire *entièrement* les dérivés nitrés constituant les teintes Eggertz et qui passent en liqueur alcaline; une ébullition de plusieurs minutes avec un excès de persulfate (5^{cm^3} à 10^{cm^3} de la solution saturée) permet d'obtenir ce résultat. La méthode est très sensible et permet d'ap-

précier très facilement $0^{mg},1$ de vanadium dans 50^{cm^3} de liqueur.

Aciers au molybdène-vanadium. — Les dosages du vanadium et du molybdène (1) sont faits sur prises différentes.

Pour obtenir le maximum de précision, on fixe le poids d'acier à attaquer d'après les indications données pour le dosage respectif de ces deux métaux; c'est-à-dire on pèse 1^g de métal pour le dosage du vanadium; deux fois 4^g pour le dosage du molybdène : sur la première prise de 4^g ou plutôt *sur la moitié*, on dose le vanadium existant dans la liqueur alcaline (2); sur la deuxième, on dose l'ensemble molybdène et vanadium, comme s'il ne s'agissait que du molybdène, c'est-à-dire en n'ajoutant le sulfocyanure qu'à la fin de la réduction.

Nous détaillerons le calcul du dosage du molybdène, par différence, sur l'un des essais que nous donnons :

Essais synthétiques avec fer.

Pourcentage de l'acier.		Valeurs trouvées.	
Mo.	V.	Mo.	V.
0,5	0,5	0,470	0,485
1	0,5	0,960	0,490
0,150	1	0,120	0,985

Nous indiquons ci-dessous les divers résultats relatifs au dosage du molybdène, dans le dernier essai.

---

(1) Pour déceler le molybdène, nous utilisons la réaction que nous avons signalée (p. 89).

Pour reconnaître le vanadium, nous utilisons la réaction à l'eau oxygénée, très sensible, et spécifique.

(2) Ce chiffre ne donne pas la valeur exacte du pourcentage du vanadium puisque la prise est de 4^g, mais il représente très exactement le vanadium qui a passé en liqueur.

a. Dosage du vanadium sur la prise d'essai du molybdène :

Liqueur de $TiCl^3$: $1^{cm^3} = 1^{mg},07$ Fe

$TiCl^3$ versé...	$15^{cm^3},3$		
Essai à blanc..	0,3		
$TiCl^3$ utilisé..	15	Valeur en fer correspondante..	16^{mg}
		V pour 100 correspondant.....	0,730

b. Dosage de l'ensemble :

$TiCl^3$ versé...	$20^{cm^3},4$		
Essai à blanc..	0,3		
$TiCl^3$ utilisé..	20,1	Valeur en fer correspondante..	21,6
$FeCl^3$ utilisé..	4,2	» » ..	4,2

Valeur en fer du chlorure titaneux utilisé pour la réduction de l'ensemble, molybdène et vanadium..... 17,4

Valeur en fer du chlorure titaneux utilisé pour la réduction du molybdène seul..... $17,4 - 16 = 1,4$

Molybdène correspondant..... $1,4 \times 1,714 = 2,4$

Mo pour 100..... 0,120

On retrouve 0,120 pour 100 au lieu de 0,150 pour 100. L'approximation est excellente; il n'en est pas de même pour le vanadium, ainsi que nous le savions *a priori;* malgré l'excès énorme de soude, une proportion considérable de vanadium (27 pour 100), reste avec l'hydrate de fer.

Cette méthode nous paraît très intéressante dans l'analyse des aciers au molybdène-vanadium; la séparation de ces deux éléments est une opération des plus délicates, surtout dans le cas des faibles teneurs voisines de 0,2, 0,3 pour 100 [1]. Dans le procédé que nous venons de décrire on n'effectue pas d'autre séparation que celle du

---

[1] *Voir* à ce sujet TREADWELL, *Analyse quantitative* (*loc. cit.*, p. 290, 624).

fer; la précision du dosage, sa rapidité nous le font recommander vivement.

En particulier, nous avons pu ainsi affirmer et doser des traces de molybdène ($<$ 0,100 pour 100) dans des aciers à outils au chrome, tungstène, vanadium (18 pour 100 W, 1 pour 100 V), les ferro-tungstènes renfermant parfois un peu de molybdène.

Remarques. — 1. Si l'acier renferme du tungstène, on doit l'éliminer par deux évaporations à sec, en milieu chlorhydrique; nous verrons plus loin en effet que le chlorure titaneux réduit l'acide tungstique.

2. Dans le dosage des aciers, la séparation du fer par les alcalis laisse passer des traces de fer ($0^{mg},1$ à $0^{mg},2$) qui suffisent à donner une coloration rose avec le sulfocyanure; dans le titrage de l'acide vanadique, *ces traces de sel ferrique ne sont réduites qu'après l'acide vanadique;* quand la teinte rose du sulfocyanure ferrique disparaît, l'acide molybdique servant d'indicateur commence à se réduire et la teinte jaune apparaît. Cet ordre, dans la réduction par $Ti\,Cl^3$, est des plus intéressants.

III. — Recherches de traces de tungstène.

Les solutions acides de tungstate alcalin sont réduites par le chlorure titaneux à l'état d'oxyde bleu insoluble.

Pour de très faibles concentrations en tungstène et en acide libre, on obtient un oxyde bleu colloïdal qui ne précipite qu'au bout d'un certain temps.

La teinte obtenue, d'un très beau bleu, peut permettre un dosage colorimétrique si l'échantillon à doser et les titres sont faits en même temps.

Au point de vue *qualitatif*, l'emploi du chlorure titaneux est supérieur à l'emploi du zinc; on supprime le dégagement de gaz et la réaction est plus sensible, ainsi qu'on va le voir.

Étude de la réaction. — Nous sommes parti d'une liqueur de tungstate de soude ($1^{cm^3} = 0^g,001$ W) obtenue à partir d'acide tungstique pur [1]; ce dernier a été fondu avec du carbonate de soude chimiquement pur.

L'expérience montre que pour des concentrations en tungstène $< 0^g,100$ par litre, et une acidité *très* faible [quelques centimètres cubes (2^{cm^3} à 3^{cm^3}) de HCl *normal* dans 50^{cm^3} de liqueur], on obtient une teinte stable, l'oxyde colloïdal ne commençant à précipiter qu'au bout d'un temps assez long (30 à 60 minutes environ).

Construisons une échelle de titres dans ces conditions; en faisant varier ensuite dans une série d'essais, d'une part l'acidité libre quand la concentration en tungstène reste constante, d'autre part la teneur en tungstène pour une acidité libre donnée, nous légitimerons les conditions du dosage et fixerons les limites entre lesquelles il est possible.

Pour éviter l'influence du facteur temps, nous avons versé le chlorure titaneux au même instant dans les titres et les essais préparés à l'avance.

Échelle de titres : liqueur de $W = 1^{cm^3} = 1^{mg}$ W.

Nous avons déterminé préalablement la basicité de la liqueur de tungstate : 10^{cm^3} de cette liqueur, étendue à 100^{cm^3} d'eau, ont été titrés avec HCl normal, en présence d'hélianthine; on a dû verser 2^{cm^3} HCl normal. La neutralisation de la liqueur de tungstène exige donc par centimètre cube $0^{cm^3},2$ d'acide normal.

Dans tous les titres, nous avons ajouté un *excès* de 3^{cm^3} HCl normal.

---

[1] Ce dernier a été chauffé dans un courant d'oxygène vers 800°. Nous nous sommes assuré, avec l'acide fluorhydrique, qu'il ne renfermait pas de silice.

Nous donnons ci-dessous leur composition :

Teneur en W.	Volume d'acide normal.	Volume de Ti Cl³.	Volume d'eau.
mg	cm³	cm³	cm³
1	3,2	2	43,8
2	3,4	2	42,6
3	3,6	2	41,4
4	3,8	2	40,2
5	4	2	39
6	4,2	2	37,8

Influence de l'acidité libre. — Les essais ont porté sur le titre 3, dans lequel on a fait varier l'acidité libre.

Volume d'acide normal.	Volume de Ti Cl³.	Volume d'eau.	Valeur trouvée.
cm³	cm³	cm³	
5,6	2	39,4	2,8 3
8,6	2	36,4	2,75 3
10,6	2	34,4	2,75 la liqueur se trouble rapidement
20	2	25	trouble net, lecture difficile
30	2	15	trouble net
40	2	5	trouble net

Précision de la lecture. — Avec un peu d'habitude, on peut apprécier 0,25 ; l'échelle de teintes montant d'ailleurs très vite, on peut intercaler les titres intermédiaires 1,5, 2,5, ce qui facilite la lecture.

La lecture des derniers échantillons est impossible, en raison de la précipitation de l'oxyde.

Si l'on abandonne à l'air les divers essais, on observe les phénomènes suivants :

Les échantillons très peu acides se décolorent complètement au bout d'un certain temps ; la liqueur obtenue renferme un *louche* blanchâtre d'acide tungstique hydraté.

Dans les derniers essais, au contraire, la décoloration complète est plus lente : il reste, au fond des verres, un précipité bleuâtre qui ne devient blanc qu'au bout d'un intervalle d'une nuit; la liqueur surnageante étant parfaitement claire.

L'explication en est facile : dans les échantillons très peu acides, l'oxyde colloïdal est à grains très fins; la surface d'oxydation à l'air est considérable, c'est pourquoi la décoloration totale de la liqueur est plus rapide; dans les essais nettement acides, au contraire, l'oxyde bleu a précipité en *gros grains :* l'oxydation à l'air est plus lente en raison de leur moindre surface.

La finesse des grains de l'oxyde colloïdal nous permet de comprendre pourquoi la réaction au chlorure titaneux, faite en milieu très peu acide, est plus sensible que la réaction faite avec le zinc, en milieu nettement acide (1). La coloration bleue est répartie sur une surface beaucoup plus grande et donne à l'œil l'impression d'une intensité plus forte.

Les essais indiqués dans le Tableau précédent montrent l'importance toute particulière de l'acidité libre du milieu. En utilisant une acidité de 3^{cm^3} à 4^{cm^3} seulement d'acide *normal* dans 50^{cm^3} de liqueur, on obtient d'excellents résultats (2), le papier de tournesol sensible dont nous avons déjà parlé plusieurs fois permet d'effectuer la neutralisation très exactement et de réaliser par suite l'acidité voulue.

Influence de la concentration en tungstène. — En examinant l'échelle de titres construite d'après les indications

---

(1) Pour obtenir une attaque sensible du zinc, on est en effet conduit à se mettre en milieu nettement acide.

(2) Les résultats obtenus sont d'ailleurs constants à $0^{mg},2$ de tungstène près, malgré la faible variation d'acidité possible.

ci-dessus, on constate l'apparition d'un léger trouble dans les titres 5 et 6 au bout de 10 à 15 minutes.

Au contraire, les titres 1, 2, 3, 4 sont encore très transparents au bout de 30 à 45 minutes. On peut d'ailleurs s'assurer de leur stabilité en reproduisant un même titre au bout d'un temps variable.

Voici par exemple les lectures obtenues sur le titre 2 fait à des intervalles de temps différents :

Intervalle.	Lecture.
10 minutes	2
	1,75
20 »	2,25
	2
30 »	2,25

Le dosage s'applique donc à la détermination de très faibles teneurs en tungstène, inférieures à 5^{mg} de tungstène dans 50^{cm^3}, soit $0^g,100$ W par litre.

Applications. — 1° Nous avons vu que l'emploi du chlorure titaneux rendait la réaction qualitative bien connue du tungstène (oxyde bleu) beaucoup plus sensible.

On peut apprécier, en profondeur, dans des tubes étroits à fond plat, 1^{mg} WO^3 dans 200^{cm^3} de liqueur.

2° Dans la recherche de *traces* de tungstène, le dosage colorimétrique précédent peut rendre des services.

Supposons, par exemple, qu'on ait à rechercher 0,2, 0,3 W dans des alliages, *riches en silicium* (nous avons eu par exemple à analyser des alliages nickel-zirconium renfermant 8 pour 100 de Si et 0,25 pour 100 de W); il est impossible de reconnaître l'acide tungstique dans le résidu de l'évaporation à sec; la méthode précédente permet à la fois de le déceler et de le doser avec précision. Après élimination de la silice à l'acide fluorhydrique, on fond le résidu avec quelques grammes de CO^3Na^2 chimiquement pur bien exempt de silice; on reprend par très peu

d'eau, on neutralise exactement au papier sensible de tournesol, on ajoute 3^{cm^3} à 4^{cm^3} de H Cl normal; après refroidissement, on étend au même volume que les titres après avoir ajouté 2^{cm^3} d'une solution de $Ti\,Cl^3$ ($1^{cm^3} = 0^g,001$ Fe environ) [1]; on compare l'échantillon à une échelle de titres préparés au même instant.

De même, dans les minerais de tungstène, attaqués par fusion aux carbonates alcalins, on peut rechercher par ce procédé le tungstène retenu par le précipité de fer et de manganèse (on retrouve en général 2^{mg} à 3^{mg} d'acide tungstique).

IV. — Autres réductions.

Nous signalons seulement, pour mémoire, que le chlorure titaneux réduit le permanganate à l'état de sel manganeux, les chromates à l'état de sels chromiques, les sels cuivriques à l'état de sels cuivreux; les sels uraniques, cériques, à l'état de sels uraneux, céreux.

Par contre, nous n'avons trouvé aucune réduction des composés au maximum de la série de l'étain : étain, arsenic, antimoine.

Comme réducteur, le chlorure titaneux est moins énergique que le zinc et, pour cette raison, permet des *réductions ménagées*. Les réductions de MoO^3, V^2O^5 en sont des exemples. Son emploi dans le dosage du manganèse et du chrome, par la méthode au persulfate, est impossible, en raison du milieu chlorhydrique.

V. — Conclusions.

Nous résumerons dans un dernier Chapitre les divers résultats que nous avons obtenus.

---

[1] L'influence des sels alcalins sur la teinte est négligeable; on peut d'ailleurs introduire dans les titres la même teneur en sel marin.

1° Nous avons précisé les conditions opératoires dans lesquelles nous effectuons le dosage du carbone total par combustion, déjà décrit depuis plusieurs années et appliqué dans certaines usines. Nous avons montré que l'on pouvait obtenir *en quelques minutes* non seulement un dosage approximatif, mais des résultats très précis; nous recommandons en particulier, dans le dosage volumétrique, l'usage du tube absorbeur que nous utilisons et qui permet un véritable *lavage méthodique* du gaz.

2° Nous avons décrit un dosage original du soufre dans les aciers, par combustion dans l'oxygène, *à température voisine de* 1200°; le gaz sulfureux produit traverse un absorbeur à iode; l'excès d'iode est titré en présence d'amidon soluble, par une liqueur équivalente d'hyposulfite.

Les résultats sont obtenus *en quelques minutes;* ce procédé, particulièrement simple, se recommande dans le contrôle de la désulfuration du bain d'acier.

3° Nous avons repris la méthode de dosage du manganèse, au persulfate, en présence de nitrate d'argent (oxydation à l'état de $Mn\,O^4\,H$).

Nous avons d'abord précisé les conditions où cette méthode donne des résultats *fidèles* et *exacts*, *quelle que soit la teneur en manganèse :* à cet effet, nous ne détruisons pas l'excès de persulfate, l'ébullition entraînant une réduction partielle de l'acide permanganique; la concentration en nitrate d'argent employée croît avec la teneur en manganèse; pour les teneurs supérieures à 3 pour 100, nous ajoutons 1^{cm^3} à 2^{cm^3} d'acide fluorhydrique.

Nous avons étendu cette méthode *à tous les produits sidérurgiques*, en particulier aux aciers spéciaux. Ce procédé de *dosage direct*, sans séparation préalable du manganèse ou du chrome, présente un avantage très net sur les

méthodes anciennement utilisées. Il est à la fois *sensible*, *spécifique* et *rapide*.

4° Nous avons cherché à rendre la méthode au phosphomolybdate aussi rapide que les précédentes, tout en lui conservant sa précision relative.

Les conditions opératoires que nous avons décrites découlent de l'étude critique que nous en avons faite. Pour obtenir, *avec une seule précipitation*, des résultats exacts, nous n'ajoutons pas d'autre nitrate d'ammoniaque que celui que renferme le réactif molybdique; nous effectuons la précipitation en milieu très nitrique, en la rendant immédiate par agitation.

Les résultats obtenus sont aussi précis que ceux que l'on obtient par la méthode gravimétrique; le procédé s'étend d'ailleurs avec succès aux fontes, aux fontes Thomas, et fournit même un dosage approximatif des scories de déphosphoration.

5° La méthode au persulfate nous a permis un dosage original du chrome, à la suite du manganèse.

Par ce procédé, on obtient *en quelques minutes*, avec une précision qui atteint facilement $\frac{2}{100}$ en valeur relative, les deux teneurs en manganèse et en chrome; il s'applique sans modification à tous les aciers, même aux aciers renfermant à la fois chrome et vanadium; sa *simplicité*, sa *généralité*, sa *rapidité* le rendent très intéressant.

6° Nous avons développé quelques exemples de l'application à la volumétrie d'un réducteur encore peu connu, et cependant plein d'intérêt, le chlorure titaneux.

Au point de vue *qualitatif*, il nous a permis de donner deux réactions caractéristiques très sensibles des deux métaux, tungstène et molybdène.

Au point de vue *quantitatif*, nous l'avons appliqué au dosage dans les aciers de deux métaux spéciaux,

molybdène, *vanadium*, dont l'analyse par les procédés habituels est longue et délicate. Après séparation de ces deux métaux par un *excès* d'alcali, la réduction s'effectue en milieu peu acide et donne des oxydes de formule bien définie, $Mo^2 O^5$, $V^2 O^4$.

Dans le cours de cette étude, nous avons signalé que l'ordre de réduction, en milieu faiblement acide, était le suivant :

Acide vanadique → chlorure ferrique → acide molybdique.

On peut penser que cette succession des réactions correspond à des phénomènes thermiques d'ordre de grandeur décroissant. La détermination des chaleurs d'oxydation des composés de réduction obtenus serait intéressante à réaliser.

Nous avons signalé d'autres applications possibles de ce réducteur; nous espérons pouvoir en faire une étude systématique; les quelques conséquences heureuses, que nous en avons déduites, suffisent à en montrer tout l'intérêt.

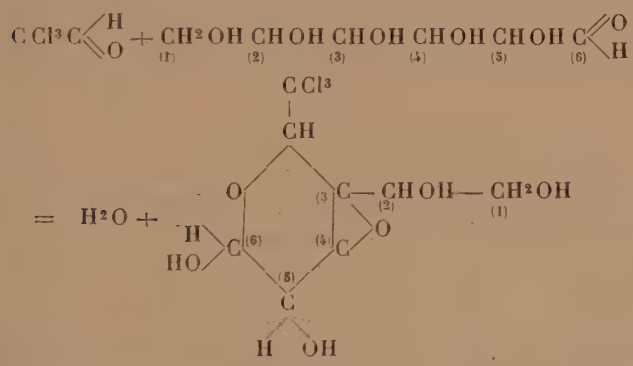
Nous pensons que les méthodes que nous venons d'exposer pourront rendre des services non seulement aux chercheurs du laboratoire, mais aussi aux industriels soucieux de suivre leurs fabrications d'une façon plus scientifique.

Nous croyons devoir signaler que ces méthodes ont été soumises à l'épreuve d'un long usage dans un important laboratoire industriel et que nous en avons suivi de très près l'application. Nous serions heureux de les voir essayer dans d'autres laboratoires et désireux de recevoir les observations ou objections que leur application pourrait suggérer.

ACTION DES AGENTS DE RÉDUCTION SUR LES CHLORALOSES;

PAR MM. M. HANRIOT ET ANDRÉ KLING.

Sous le nom de *Chloraloses*, l'un de nous a décrit et étudié précédemment dans ce Recueil (1) une série de composés résultant de la combinaison du chloral avec les divers sucres aldéhydiques ou acétoniques, en présence de l'acide chlorhydrique agissant comme catalyseur, et dont la production, avec le glucose par exemple, peut être représentée de la manière suivante :



Chaque sucre réducteur donne naissance à deux isomères, α et β (ou para), non transformables l'un en l'autre et qui constituent les deux stéréoisomères prévus par la théorie lors du passage du carbone n° 6 de l'aldose de l'état symétrique à l'état dissymétrique qu'il prend dans les chloraloses.

Pour les divers sucres, les deux chloraloses isomériques fournissent respectivement, non seulement deux séries

---

(1) HANRIOT, *An. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XVIII, p. 465 à 502.

d'éthers-sels distincts, mais encore des produits d'oxydation, dits acides chloraliques, résultant de la transformation du groupement —CH OH — CH^2 OH des chloraloses en groupement carboxyle $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$, de telle sorte que l'acide chloralique obtenu à partir d'un chloralose déterminé correspond à un sucre possédant un atome de carbone en moins que celui ayant servi de générateur à ce chloralose.

Ce travail initial avait eu surtout pour but d'établir la constitution des chloraloses et de rechercher quelle répercussion pouvait avoir sur leurs propriétés le changement de nature de l'aldose générateur. Il était intéressant de le compléter par une étude portant sur les propriétés et le caractère fonctionnel du groupement chloré fixe

$$\left(CCl^3 - C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown O -\end{matrix}\right)$$

commun à tous les chloraloses. Ce sont les résultats obtenus au cours des recherches entreprises dans ce but qui font l'objet du présent Mémoire.

La première idée se présentant naturellement à l'esprit était de chercher à réaliser des dérivés de substitution dans le groupement terminal —CCl^3 et, en particulier, d'en tenter la transformation en groupement carboxyle par action des solutions alcalines (potasse ou soude) sur les chloraloses en dissolution.

Or, dans les conditions variées où nous nous sommes placés pour réaliser cette réaction, nous n'avons jamais pu obtenir d'autre espèce définie qu'un chlorure alcalin dissous dans une solution brune tenant en dissolution les produits de décomposition, par les alcalis, des sucres entrant dans la constitution des chloraloses mis en expérience.

Pour éviter la réaction secondaire d'hydrolyse, nous avons alors essayé de substituer aux solutions alcalines un alcali anhydre et, comme la potasse ou la soude réagissaient trop énergiquement, nous nous sommes adressés à l'ammoniaque, en solution saturée dans l'alcool méthylique pur et rigoureusement sec.

A cet effet, 1 partie des divers chloraloses sur lesquels nous avons opéré a été dissoute dans 4 parties de solution ammoniacale méthylique, puis le mélange a été chauffé durant 4 à 6 heures, en tubes scellés, à la température de 150°. Lors de l'ouverture des tubes on n'a constaté aucune pression; le liquide a bruni, il possédait encore une forte odeur ammoniacale à laquelle s'ajoutait celle d'acétamide. Les parois intérieures des tubes s'étaient en outre recouvertes d'un abondant dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque.

Pour réaliser l'isolement à l'état de pureté des produits de la réaction, nous avons opéré de la façon suivante :

Le contenu des tubes scellés, ainsi que les liquides de lavage obtenus en les rinçant avec un peu d'alcool, a été recueilli dans une large capsule placée sur un bain-marie maintenu à une température inférieure à celle de l'ébullition de l'alcool méthylique. L'évaporation a été poussée jusqu'au moment où la masse a acquis une consistance pâteuse. A ce moment, elle a été transvasée dans un flacon à large goulot; la capsule a été rincée à son tour avec quelques centimètres cubes d'alcool bouillant, le liquide de rinçage introduit également dans ce flacon et le mélange a été épuisé, dans le flacon même, et à plusieurs reprises, d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther (3 à 4 parties d'éther pour 1 à 2 d'alcool à 95°), puis par de l'éther, et cela jusqu'à ce qu'une goutte de l'éther d'épuisement n'ait plus abandonné de résidu cristallin appréciable après évaporation sur une lame de verre.

Les liquides d'épuisement ayant été réunis ont été abandonnés à eux-mêmes dans un endroit frais durant 24 heures; ils se sont éclaircis et ont pu être séparés, par filtration sur papier, des gouttelettes huileuses qu'ils tenaient en suspension. L'éther, ainsi que la majeure partie de l'alcool, ayant été chassés par distillation le résidu a été additionné d'environ un tiers de son volume d'eau distillée, qui a précipité la majeure partie des chloraloses non transformés. La solution filtrée a été ensuite évaporée dans le vide sulfurique, les cristaux qui se sont formés séparés des eaux mères, et celles-ci soumises à une nouvelle concentration dans le vide sulfurique. Le produit des cristallisations successives, après essorage et séchage dans le vide, a été pulvérisé et traité, comme précédemment, d'abord par le mélange alcool-éther, ensuite par de l'éther pur. Le produit de ce second épuisement a fourni un léger résidu poisseux et une solution trouble qui, en 24 heures, s'est éclaircie; on l'a filtrée, décolorée à l'aide d'un peu de noir et finalement évaporée. Les cristaux obtenus ont été enfin redissous dans l'alcool méthylique pur bouillant et la solution méthylique abandonnée à la cristallisation fractionnée. On a pu ainsi obtenir des produits parfaitement purs et tout à fait incolores.

Nous avons cru devoir indiquer avec détails le mode opératoire suivi car, bien qu'un peu long, c'est le seul qui nous ait toujours fourni, sans aucun insuccès, des produits débarrassés des impuretés colorées qui prennent naissance dans la réaction de l'ammoniaque sur les chloraloses.

En opérant de cette façon, et à partir de divers chloraloses, nous avons obtenu des dérivés qui seront décrits ci-dessous, mais qui ne correspondent pas à ceux qu'on aurait été en droit d'attendre d'un processus de substitution du radical NH^2 à 1 atome de Cl.

En effet, la réaction qui se produit dans ces conditions aboutit à la substitution de 1 Cl par 1 atome d'hydrogène et peut être formulée de la façon suivante :

$$\underset{\text{(Hexochloralose)}}{C^7H^{11}O^6 - CCl^3} \rightarrow C^7H^{11}O^6 - CHCl^2.$$

Le produit résultant a été désigné par nous sous le nom de *déchlorochloralose*.

Comme nous n'avons pu déceler aucune trace d'hydrazine formée aux dépens de l'ammoniaque, il nous a donc fallu admettre qu'une fraction du chloralose servait de réducteur à l'autre, ce qui explique les rendements assez faibles en produits obtenus au cours de ces réductions.

Nous avons ainsi obtenu :

Avec *le parachloralose* (β), un produit cristallisé en belles aiguilles incolores; le rendement est d'environ 20 pour 100 du poids du chloralose employé.

Ce déchlorochloralose, le premier que nous ayons obtenu, a fait de notre part l'objet de purifications particulièrement soignées et d'analyses nombreuses. En effet, lorsque nous avons eu constaté tout d'abord que ce dérivé ne renfermait plus que les $\frac{2}{3}$ du chlore contenu dans le chloralose primitif, nous eussions été en droit de supposer que la réaction exercée par l'ammoniaque consistait en l'enlèvement de 1^{mol} de HCl au chloralose.

$$C^8H^{11}Cl^3O^6 + NH^3 = NH^4Cl + C^8H^{10}Cl^2O^6.$$

Il était donc nécessaire de déterminer aussi exactement que possible le pourcentage du déchlorochloralose en ses divers éléments constitutifs, et plus spécialement en hydrogène, de façon à décider si la formule représentative du dérivé déchloré était bien $C^8H^{12}Cl^2O^2$ et non $C^8H^{10}Cl^2O^6$.

Tous nos résultats ont concordé avec ceux exigés par la formule en H^{12}.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}Cl^2O^6$.	Calculé pour $C^8H^{10}Cl^2O^6$.
C pour 100..	34,91	34,90	34,70
H »	4,46	4,35	3,66
Cl »	25,73	25,82	26,00

Le *déchloroparachloralose* fond à 156°-157° (bloc Maquenne). Il est très soluble dans l'eau ou l'alcool chauds; médiocrement dans ces liquides froids.

A 18°	100 parties d'alcool à 95° en dissolvent....	7g,73
	100 » d'eau.....	3g,86

Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, $\alpha = -10°,57$ et son poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans l'eau, a été trouvé de 306 au lieu de 275 (valeur calculée).

Avec le chloralose α, on obtient des résultats analogues à ceux fournis par l'isomère β; néanmoins, les rendements sont un peu inférieurs.

Le produit formé est également représenté par la formule $C^8H^{12}Cl^2O^6$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}Cl^2O^6$.
C pour 100.....	34,60	34,90
H »	4,29	4,35
Cl »	25,93	25,82

Il est assez peu soluble dans l'eau (4,84 pour 100 à 15°), plus soluble dans l'alcool et l'éther qui l'abandonnent en aiguilles fusibles à 165°.

Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse est $\alpha_D = +9°,96$.

Avec le galactochloralose (β), le rendement en déchloro atteint 25 pour 100 du poids du chloralose primitif.

On obtient ainsi un corps fondant à 96°. Mais si on le fait recristalliser dans le chloroforme, son point de fusion s'élève brusquement à 133° et ne revient pas à sa valeur primitive par de nouvelles cristallisations dans l'eau, l'éther, ou l'alcool méthylique. Il semble donc que la cristallisation dans le chloroforme ait suffi pour lui imprimer une modification durable.

L'analyse de ce corps sous ses deux variétés a donné :

	Trouvé.		Calculé pour $C^8H^{12}Cl^2O^6$.
	I.	II.	
C pour 100.....	34,32	34,31	34,90
H »	4,50	4,44	4,35
Cl »	25,57	25,78	25,82

Point de fusion : I, 96°; II, 133°.

Le poids moléculaire déduit de la cryoscopie (solution aqueuse) a été trouvé de 279,9 (Théorie 275).

100 parties d'eau à 15° en dissolvant 7,505 parties; son pouvoir rotatoire (solution aqueuse), $\alpha_0 = -29°,20$.

Avec l'arabinochloralose (β), le rendement en composé déchloré est supérieur à celui obtenu avec les autres chloraloses et atteint 33 pour 100 du poids de produit mis en œuvre. Le corps se purifie également plus aisément que les dérivés déchlorés ci-dessus décrits. Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{10}Cl^2O^5$.
C pour 100.....	34,46	34,29
H »	4,34	4,08
Cl »	28,92	28,99

Le poids moléculaire trouvé par la cryoscopie (solution aqueuse) a été de 257, la théorie exigeant 245.

Ce corps fond à 88°-89°, cristallise fort bien et supporte la distillation sous pression réduite.

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 15,076 parties; il est plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Son pouvoir rotatoire à 15° est $\alpha_0 = -19^0,72$.

Il est donc évident que, d'une manière générale, la solution méthylalcoolique d'ammoniaque réagit sur les divers chloraloses d'une façon unique, en provoquant la substitution de 1 atome d'hydrogène à 1 atome de chlore.

Propriétés des déchlorochloraloses.

Nous nous sommes préoccupés de rechercher de quelle façon cette substitution pourrait modifier les propriétés générales des chloraloses, et plus spécialement ce que devenaient dans les déchlorochloraloses : 1° l'aptitude à l'éthérification et 2° leur manière de se comporter vis-à-vis des agents d'oxydation.

Éthérification. — 5g des divers déchlorochloraloses, dissous dans 300g d'eau, ont été additionnés de 50cm³ de lessive de soude et de 20g de chlorure de benzoyle. On a soumis le mélange à l'agitation mécanique, jusqu'à ce que l'odeur de chlorure de benzoyle ait disparu. Le liquide étant resté alcalin, on l'a épuisé par l'éther, on a séché la solution éthérée sur de la chaux vive et on l'a évaporée. Il est resté une masse visqueuse qu'on a retraitée par l'éther anhydre; enfin la solution éthérée a été abandonnée à une évaporation lente qui a fourni les éthers benzoïques des déchlorochloraloses à l'état cristallisé. Nous avons ainsi obtenu :

	Point de fusion.	Acide benzoïque trouvé (par l'indice de saponification).	Acide benzoïque calculé pour l'éther dibenzoïque.
Dibenzoyl déchloropara-chloralose	N'a pu être obtenue cristallisée.		
Dibenzoyl déchloro-α-chloralose	146°	47,09	50,52
Dibenzoyl déchloropara-galactochloralose	116	51,69	50,52
Dibenzoyl déchloropara-arabinochloralose	90,5	53,59	53,90

Les déchlorochloraloses manifestent donc une moindre aptitude à l'éthérification que les chloraloses correspondants qui, nous le rappelons, fournissent en général des éthers benzoïques tétrasubstitués ou trisubstitués.

Oxydation des déchlorochloraloses. — Réalisée par l'acide azotique (en général de densité 1,20), elle nous a fourni les résultats suivants :

Déchlorogluco para. — 10^g de produit ont été traités au bain-marie par 30^{cm^3} de NO^3H ($d = 1,20$) jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses. La solution a été évaporée au bain-marie et le résidu humecté à nouveau de quelques gouttes d'acide qui ont été également chassées par évaporation.

On a obtenu 5^g à 6^g d'un produit blanc vitreux, assez peu soluble dans l'eau chaude, au contact de laquelle elle s'émulsionne sous forme de gouttelettes huileuses.

La reprise ayant été pratiquée avec une faible proportion d'eau chaude, ces gouttelettes se sont transformées par refroidissement en masses cristallisées qui, essorées, séchées et recristallisées dans le benzène bouillant (solution séchée sur CaO), ont finalement fourni de fines

aiguilles cristallines fondant à 129°-130°, dont l'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{10}Cl^2O^4$.	Calculé pour $C^8H^8Cl^2O^6$.
C pour 100..	34,41	32,21	35,42
H » ..	3,50	3,46	2,95
Cl » ..	25,86	24,56	26,20

Le produit d'oxydation paraît donc constituer, à l'état fort impur, la lactone d'un acide déchloroparachloralique. Comme il ne nous a pas été possible de purifier cette lactone en la séparant, par cristallisation, de l'acide déchloroparachloralique qui l'accompagnait toujours, nous avons essayé de transformer le mélange de lactone et d'acide en un sel que nous espérions devoir être plus stable que l'acide lui-même. Mais comme l'action de Na^2CO^3 ne nous permettait pas d'atteindre ce résultat, la lactone restant en majeure partie inaltérée à son contact, nous avons traité cette lactone impure par de l'ammoniaque aqueuse en léger excès. Au bout de quelque temps, il s'est déposé une poudre cristalline blanche qui, par recristallisation dans l'alcool, a fourni des paillettes nacrées fort peu solubles dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool, et fondant à 161°-162°.

A l'analyse, elles ont donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^9Cl^2O^5$-CO-NH^2.
C pour 100.....	33,34	33,33
H »	3,91	3,85
Cl »	24,21	24,61
N »	4,85	4,89

Ce n'est donc pas le sel ammoniacal, mais l'amide de l'acide déchloroparachloralique qui s'est formée.

Lorsqu'on traite cette amide, en solution aqueuse, par un courant de gaz nitreux, il se dégage de l'azote; mais si, après quelques heures de contact, on évapore à sec

la solution dans le vide et qu'on épuise le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, à l'évaporation de ces solvants on n'obtient pas l'acide et l'on retombe sur une lactone impure analogue à celle dont nous avons donné la composition plus haut.

Déchlorogalactochloralose (*para*). — Ce corps, soumis à l'action de l'acide nitrique dans les conditions indiquées ci-dessus fournit, après l'évaporation, une masse pulvérulente, volumineuse, très peu soluble dans l'eau, même chaude. Épuisée à l'eau bouillante, elle donne une solution acide qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux fondant à 315°, ne contiennent pas de chlore et qui, à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O^7$.
C pour 100.....	34,09	34,29
H »	5,34	4,77
Coefficient d'acidité.....	54,13	53,33

Le produit d'oxydation est donc de l'acide mucique. Ainsi, différant en cela du déchloroglucoparachloralose, le déchlorogalactoparachloralose, par oxydation, ne fournit pas d'acide correspondant, mais il s'hydrolyse en donnant du galactose que l'acide azotique convertit en acide mucique.

Déchloroarabinochloralose (*para*). — Traité de la même façon, il fournit une petite quantité d'un acide peu soluble dans l'eau froide et qui, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, fond à 215° et possède la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8Cl^2O^6$.
C pour 100.....	32,48	32,43
Cl »	27,36	27,49
Indice d'acidité.....	22,15	21,62

c'est-à-dire la composition d'un acide déchloroarabinochloralique.

Mais les rendements en cet acide sont fort mauvais et sa purification malaisée. Il se forme, en effet, dans la même réaction, une certaine quantité d'un acide non chloré, à sel de calcium fort peu soluble, et qui parait être de l'acide trioxyglutarique.

Déchlorogluco-α-chloralose. — Le même mode d'attaque appliqué au déchloroglucochloralose α ne fournit aucun produit défini intéressant. Même lorsqu'on cherche à la modérer, par exemple en employant des acides nitriques plus dilués, l'oxydation dépasse toujours le degré cherché et aboutit à la production d'acide carbonique, d'eau et de résidus résineux d'où l'on ne peut extraire aucun produit défini.

En résumé, des faits qui précèdent, on peut tirer cette conclusion : qu'en général, par oxydation à l'aide de l'acide nitrique (de densité 1,20), les déchlorochloraloses se comportent autrement que les chloraloses dont ils dérivent. En effet tandis que, pour ces derniers, l'oxydation aboutit le souvent à la destruction de la chaîne hydroxycarbonée latérale, les dérivés déchlorés correspondants fournissent, tout au moins ceux appartenant à la série para, des acides possédant le même nombre d'atomes de carbone que le déchlorochloralose générateur ; mais en même temps, ces derniers, au cours de leur oxydation, subissent une hydrolyse plus ou moins complète, mettant en liberté une proportion variable de sucre générateur qui s'oxyde pour son propre compte et fournit des acides non chlorés.

Hydrolyse des déchlorochloraloses. — Cette dernière constatation nous a amenés à étudier l'action hydrolysante des acides étendus sur les déchlorochlo-

raloses, en vue d'une comparaison avec l'action hydrolysante relativement très faible que ces acides font subir aux chloraloses.

A cet effet, nous avons opéré non seulement sur le paradéchlorogalactochloralose, dont l'oxydation nitrique ne fournit pas d'acide chloré correspondant, mais encore sur le déchloroparachloralose, dont le chloralose générateur résiste fort bien à l'hydrolyse par les acides étendus.

5g à 10g de chacun de ces deux monodéchloro ont été traités durant plusieurs heures, soit en tube scellé, soit en réfrigérant ascendant, par des solutions chlorhydriques dont les concentrations variaient entre 25 et 50 pour 100. Les produits des réactions ont été soumis à la distillation. Dans le liquide distillé, l'acétate de phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide ont fourni : l'osazone, l'oxime et la semicarbazone du glyoxal, c'est-à-dire les dérivés, qu'avec ces réactifs, fournissent l'aldéhyde dichlorée [1] ou ses produits de destruction par l'eau.

En outre, dans le résidu fixe des produits d'hydrolyse, la phénylhydrazine a précipité les osazones des sucres générateurs des divers déchloraloses.

Ainsi donc, l'hydrolyse des monodéchlorogluco et galactochloralose s'effectue d'après la réaction

$$C^6H^{12}Cl^2O^6 = C^6H^{12}O^6 + CHCl^2 - COH.$$

Partant de cette constatation, nous avions espéré pouvoir réaliser la synthèse directe des dérivés monodéchlorés en condensant l'aldéhyde dichloré avec les monoses, dans une préparation calquée sur celle qui fournit les chloraloses à partir du chloral. Nos efforts dans cette voie ont échoué et nous ne sommes parvenus à séparer de la réaction aucun composé défini.

---

(1) *Voir* André KLING, *Action de la semicarbazide sur les aldéhydes chlorés* (*Bul. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 414).

Obtention des déchlorochloraloses par hydrogénation des chloraloses.

Nos premières recherches sur les monodéchlorochloraloses obtenus par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur les chloraloses nous ayant amenés à considérer les premiers comme des produits de déchloration partielle et d'hydrogénation consécutive des seconds, nous avons cherché à justifier ces conclusions en préparant les monodéchlorochloraloses par hydrogénation des chloraloses correspondants et, dans ce but, nous nous sommes adressés successivement à l'amalgame d'aluminium et à l'amalgame de sodium.

Action de l'amalgame d'aluminium [1] sur les chloraloses en milieu neutre ou acide. — L'aluminium activé par le mercure agissant sur les chloraloses *en solution hydroalcoolique* (à 30 pour 100 environ), soit à froid, soit à chaud, *en milieu neutre* ou *en milieu acide*, leur enlève 1^{mol} de chlore et les transforme en monodéchlorochloraloses identiques à ceux obtenus par l'action, sur les chloraloses, de l'ammoniaque alcoolique.

Cette identité a été établie, non seulement en comparant les deux propriétés physiques des mono-déchloros obtenus dans les deux modes de préparation, mais encore celles des dérivés qu'ils fournissent par oxydation nitrique.

---

[1] Cet amalgame a été préparé à partir de lingots de métal très pur (sans traces de cuivre), débités en rognures du volume d'un grain de riz. Ces rognures ont d'abord été lavées à l'eau alcaline jusqu'à effervescence énergique, séparées de la solution alcaline, lavées à l'eau, puis baignées à deux reprises différentes, durant 5 minutes, dans une solution saturée de bichlorure de mercure; les grains de métal amalgamés ont été décantés, relavés à plusieurs reprises à l'eau courante et enfin introduits dans la solution à réduire.

Le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés, comme étant le plus commode, est le suivant :

Le chloralose sur lequel on opère est dissous dans la quantité nécessaire d'alcool à 60 pour 100 et la solution est versée dans une large bassine couverte en tôle émaillée, immergée dans un bain d'eau où elle peut être maintenue à 55° ou 60°. Dans la solution hydroalcoolique de chloralose, on introduit alors l'aluminium activé de façon que celui-ci forme un lit couvrant toute la surface du fond de la bassine.

Un énergique dégagement d'hydrogène se manifeste aussitôt; lorsqu'il se ralentit on ajoute un peu d'eau et l'on remue pour détacher le dépôt d'alumine qui s'est formé à la surface des grains de métal. Malgré ces précautions, au bout de quelques heures, tout dégagement gazeux cesse; il faut alors décanter le liquide pour entraîner l'alumine déposée et réactiver l'aluminium par un nouveau traitement analogue à celui qui a servi primitivement à l'activer.

On suit les progrès de la réduction en prélevant toutes les trois ou quatre heures quelques centimètres cubes de liquide à réduire qu'on filtre, évapore à sec et qui fournissent un résidu d'où, par l'alcool, on extrait un petit échantillon du produit en voie de déchloration; on en prend le point de fusion.

Lorsque deux prélèvements successifs ont fourni un produit à point de fusion sensiblement fixe, on est averti que l'opération est terminée.

Par décantation, on sépare alors le liquide ainsi que l'alumine de l'excès de métal activé et, comme la filtration de l'hydrate d'alumine provenant du métal amalgamé est fort pénible. on fait passer cet hydrate à un état se prêtant mieux à sa séparation. A cet effet, on chasse l'alcool par évaporation au bain-marie, on ramène avec de l'eau le volume de la solution à sa valeur primitive, on l'addi-

tionne d'acide sulfurique jusqu'à franche acidité, puis on abandonne le mélange à lui-même durant un quart d'heure. On filtre pour séparer les grumeaux d'alumine résiduels, et l'on reprécipite enfin l'alumine dissoute par la quantité nécessaire d'ammoniaque, sans excès sensible. Le précipité est séparé par filtration sur chausse et le liquide filtré évaporé à sec au bain-marie après avoir été mélangé aux liquides de lavage obtenus en épuisant à l'eau chaude les divers précipités d'alumine retenus sur les filtres et que l'on a, au préalable, séchés et finement pulvérisés. Le résidu d'évaporation est traité à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant; l'évaporation des solutions alcooliques fournit un résidu qui, redissous dans l'eau chaude, passé au noir s'il est nécessaire, et recristallisé une ou deux fois dans l'eau constitue, à l'état de pureté, le dérivé monodéchloré du chloralose mis en œuvre. Les rendements varient entre 60 et 70 pour 100, suivant les cas. Ce procédé de préparation de monodéchloraloses, par réduction des chloraloses correspondants, est donc beaucoup plus rénumérateur et en même temps d'une application beaucoup plus simple, que celui qui utilise la solution méthylalcoolique d'ammoniac.

Action sur les chloraloses d'autres agents de réduction en milieux neutres ou acides. — Le couple zinc-cuivre en milieu neutre ou légèrement sulfurique, le zinc en solution sulfurique, ou l'électrolyse en solutions sulfuriques faibles (6 volts sous une densité de courant variant de $\frac{0^{amp},5}{100^{cm^2}}$ à $\frac{1^{amp}}{100^{cm^2}}$, agissent sur les chloraloses comme l'amalgame d'aluminium en milieux neutres ou acides. Il est à remarquer néanmoins que les réductions des chloraloses sont d'autant plus longues que l'acidité des milieux est plus considérable.

Action de l'amalgame d'aluminium sur les chloraloses en milieu alcalin. — Si, au lieu de demeurer neutre durant la réduction, la solution des chloraloses que l'on réduit par l'aluminium activé est maintenue alcaline par addition de soude ou de potasse, non seulement sa réduction s'accélère mais encore elle aboutit à une élimination de chlore en quantité supérieure à celle qui correspond à 1 atome. Ainsi, tandis qu'en milieu hydroalcoolique, acide ou neutre, les monodéchlorochloraloses ne sont pas réduits par l'amalgame d'alumium, il n'en est plus de même lorsque le milieu change de réaction.

En conséquence nous avons pensé que l'amalgame de sodium agissant sur les chloraloses, devait fournir des produits de déchloration définis plus déchlorés que ceux obtenus avec l'aluminium activé agissant en milieu neutre ou acide; comme on va le voir, l'expérience a justifié nos prévisions.

Action de l'amalgame de sodium sur les solutions de chloraloses. — Lorsque les chloraloses, en solutions aqueuse ou hydroalcoolique, sont soumis à la réduction par l'amalgame de sodium et que l'on suit les progrès de la réduction en titrant, sur une prise d'essai, la quantité de chlore précipitable en milieu nitrique par le nitrate d'argent, on constate que celle-ci s'accroît progressivement jusqu'au moment où elle atteint la valeur correspondante à 2 atomes de chlore libérés par molécule de chloralose mise en œuvre, mais qu'à partir de ce moment les dosages successifs fournissent des résultats constants.

Dans le but de réaliser la préparation des produits formés au cours de cette réduction, nous avons opéré de la façon suivante :

Les solutions aqueuses ou hydroalcooliques de chloraloses, titrant de 1 à 2 pour 100, chauffées de 50° à 60° dans un ballon à fond plat surmonté d'un réfrigérant

ascendant, ont été additionnées d'amalgame de sodium à 3 pour 100, par portions successives de 20g à 30g. (On a pris soin de n'introduire une nouvelle portion qu'autant que la précédente a cessé de réagir). En devenant alcalines, les solutions de chloralose brunissent et se décomposent partiellement; aussi, pour éviter que leur alcalinité ne s'exagère, avons-nous ajouté avant chaque introduction nouvelle d'amalgame une quantité d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$ un peu inférieure à celle qui serait nécessaire pour saturer la soude produite par la quantité d'amalgame provenant de l'adjonction précédente, ce qui produit une décoloration du liquide. Au bout de quelques heures, on a commencé à effectuer les prélèvements de volumes connus du mélange et à y titrer le chlore décelable (par la méthode au sulfocyanure). Ce titrage a été renouvelé à intervalles réguliers (en tenant compte naturellement des volumes de solution sulfurique ajoutés successivement) jusqu'au moment où nous avons constaté que les deux tiers du chlore contenu dans la quantité de chloralose mis en œuvre avaient été libérés et que les chiffres obtenus à la suite de plusieurs dosages successifs étaient devenus constants. La solution ayant alors été neutralisée par $SO^4 H^2$, dont on a ajouté un très léger excès, on l'a additionnée d'un peu de carbonate de chaux, jusqu'à saturation de l'acide, puis on l'a filtrée et évaporée à sec dans le vide. Le résidu obtenu a été séché à l'étuve et épuisé à plusieurs reprises par de l'alcool à 95° chaud. Le mélange des divers liquides d'épuisement a été décoloré sur noir, puis soumis à l'évaporation; il a abandonné une masse qui, recristallisée à plusieurs reprises successivement dans l'eau puis dans l'alcool, a fourni à l'état de pureté le produit cherché, avec un rendement voisin de 30 à 35 pour 100.

En opérant de cette façon, nous avons obtenu des dé-

rivés qui sont aux monodéchlorochlorases ce que ceux-ci sont aux chloraloses primitifs, c'est-à-dire des produits de réduction des déchlorochloraloses dans lesquels 1 nouvel atome de chlore a été remplacé par 1 atome d'hydrogène.

Ainsi *le glucoparachloralose*, par réduction à l'aide de l'amalgame de sodium, fournit le *bidéchloroglucoparachloralose*, corps cristallisé en fines aiguilles, fondant à 166°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $CH^2Cl - C^7H^{11}O^6$.
C pour 100	39,92	39,90
H »	5,45	5,40
Cl »	14,72	14,76

Son pouvoir rotatoire est à peine sensible; sa solubilité dans l'eau est de 1g,55 dans 100g (à 28°).

Traité par le chlorure de benzoyle, en solution alcaline (méthode de Schotten et Baumann), il fournit un éther dibenzoïque cristallisé, fondant à 146°.

Le *gluco-α-chloralose*, dans les mêmes conditions, donne *le bidéchlorogluco-α-chloralose*, se présentant sous forme de fines aiguilles cristallines incolores, fondant à 168°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont l'analyse a fourni les valeurs suivantes :

	Trouvé.	Calculé pour $CH^2Cl - C^7H^{11}O^6$.
C pour 100	40,08	39,90
H »	5,58	5,40
Cl »	14,60	14,90

Son pouvoir rotatoire est à peine sensible et sa solubilité dans l'eau est de 3g,62 pour 100, à 28°.

Traité par la méthode de Schotten et Baumann, il donne un éther dibenzoïque fondant à 149°.

OXYDATION DES BIDÉCHLOROGLUCOCHLORALOSES.

Les propriétés des deux bidéchloroglucochloraloses α et para que nous avions obtenus étant extrêmement voisines, nous nous sommes demandés si l'enlèvement du second atome de chlore et son remplacement par de l'hydrogène n'aurait pas détruit l'isomérie d'ordre stéréochimique existant entre les deux glucochloraloses α et *para*. Aussi, dans le but d'élucider ce point important, avons-nous soumis les deux bidéchloro à l'oxydation nitrique, en vue d'essayer de les différencier.

a. Oxydation du bidéchlorogluco-para-chloralose. — 5g du produit ont été traités, dans une capsule plate et au bain-marie, par 15g d'acide nitrique de densité 1,15. L'attaque s'est déclarée au bout de quelques instants; lorsque l'acide a eu atteint une concentration convenable, elle a donné naissance à un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide carbonique, ainsi qu'à un résidu qui, évaporé à sec, a été repris par l'eau chaude. Le produit d'oxydation n'ayant pu être obtenu sous forme cristallisée et présentant les caractères d'une lactone, nous avons saturé sa solution aqueuse chaude par de l'hydrate d'hydrazine. Au refroidissement, il s'est déposé des cristaux qui, après recristallisation dans l'éther acétique bouillant, se présentent sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 170°.

A l'analyse, elles ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^7O^5Cl,-N^2H^4$.
C pour 100	35,41	35,22
H »	4,73	4,61
Cl »	14,66	14,74
N »	11,61	11,74

C'est donc bien la lactone $C^7H^7O^5Cl$ qui a été obtenue au cours de l'oxydation nitrique du bidéchlorogluco para $C^8H^{13}O^6Cl$.

b. Oxydation du bidéchlorogluco-α-chloralose. — En opérant dans les conditions les plus variées et en essayant les principaux réactifs oxydants usuels, nous ne sommes jamais parvenus à obtenir, à partir du bidéchloro β, un dérivé d'oxydation correspondant à celui fourni dans les mêmes conditions par l'isomère *para*, les seuls produits que nous ayons pu isoler n'ont été que les acides carbonique, oxalique et saccharique.

Le bidéchloro α manifeste donc, par rapport à son isomère *para*, une fragilité analogue à celle que nous avons déjà mentionnée ci-dessus à propos de l'oxydation du monodéchlorogluco α lequel, on s'en souvient, ne fournit pas d'acide déchlorochloralique tandis que le dérivé *para* donne une lactone contenant autant d'atomes de carbone que son produit générateur.

ESSAI D'ENLÈVEMENT DU DERNIER ATOME DE CHLORE DES CHLORALOSES.

Il eût été intéressant de pousser la réduction des chloraloses au delà du point où elles fournissent les dérivés bidéchlorés et, par une déchloration totale, d'obtenir un composé dans lequel les 3 atomes de Cl, introduits originairement par la molécule de chloral, eussent été remplacés par 3 atomes d'hydrogène. En effet, si nous avions pu atteindre ce résultat, le produit ainsi obtenu eût été l'anhydride interne d'un sucre contenant 2 atomes de carbone de plus que celui ayant servi à préparer le chloralose originel. Par un processus d'hydratation convenable, nous eussions été en droit d'espérer obtenir ce sucre.

Aussi, dans ce but, nous nous sommes adressés à des réducteurs énergiques et variés mais sans malheureusement obtenir les résultats cherchés. C'est ainsi que le sodium, en solution dans l'ammoniaque liquide, a bien déterminé l'élimination de la totalité du chlore des chloraloses; mais la réaction qui accompagne cette élimination est fort complexe et semble aboutir à la destruction du noyau des chloraloses.

Dans le même ordre d'idées, nous avons tenté l'action de l'acétate de potasse, du cyanure de potassium, de l'hydrate ou de l'acétate d'argent agissant en tube scellé vers 200° sur les chloraloses, déchloro et bidéchlorochloraloses. Ces divers réactifs permettent bien, eux aussi, de faire passer la totalité du chlore des chloraloses à l'état de chlorures métalliques mais, des produits de leur réaction, il ne nous a pas été possible d'isoler l'une des espèces chimiques organiques définies que nous cherchions à obtenir.

SUR LA CONSTITUTION DE LA DYPNOPINACONE ET DE SES DÉRIVÉS;

PAR M. MAURICE DELACRE,
Professeur à l'Université de Gand.

TROISIÈME MÉMOIRE [1].

SUR LES HOMODYPNOPINACONES.

J'ai établi antérieurement que les dypnopinacones et les dypnopinacolines se divisent en deux classes : les dérivés albo et les dérivés luteo.

[1] Le premier Mémoire a paru dans les *Annales* en juillet 1914, le second en 1915. Rappelons que le cinquième a paru avant son temps en juillet 1918 et que ce dernier comporte les conclusions des Mémoires suivants (3e et 4e).

Pour des raisons que j'exposerai dans les conclusions de mon travail, je laisse de côté pour le moment tous les isomères provenant de l'action des rayons solaires (photo-dypnopinacolines).

Dans ce troisième Mémoire je m'occuperai de décrire les corps se rattachant à la classe des albo-dypnopinacolines. J'étudierai prochainement de la même manière les dérivés luteo.

Cela fait, je pourrai grouper dans une cinquième Communication toutes les considérations relatives à la structure des dérivés et à leurs relations mutuelles. Cependant j'ai cru pouvoir dès aujourd'hui inscrire à côté de chaque produit la formule que l'on peut déduire suivant nos doctrines.

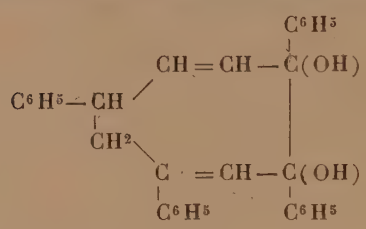
Ces formules, qui me paraissent logiques, je les apprécie comme tout à fait stériles dès que l'on veut s'en servir pour expliquer les relations d'isomérisation, et le lecteur pourra s'apercevoir déjà, d'après les recherches qui vont suivre sur les homo-dypnopinacones, qu'il est absolument impossible de tirer une conclusion sûre d'une réaction isolée. Dans les généralités sur ces recherches, je m'efforcerai d'ailleurs de démontrer qu'il existe, à part et au-dessus des formules, des relations de faits bien plus instructives.

Je n'ai pas cru devoir reproduire ici les faits que j'ai décrits il y a une vingtaine d'années dans une suite de Mémoires sur le même sujet publiés dans les *Bulletins de l'Académie de Belgique*. C'est ainsi, par exemple, que je n'ai plus à revenir sur les propriétés et les réactions de l'albo-dypnopinacoline. Ma direction s'étant sensiblement modifiée, ces nouvelles recherches se présentent comme si elles étaient exécutées par un autre chimiste, D'ailleurs j'aurai soin de relever, s'il y a lieu, les essais anciens que je devrais maintenant désavouer.

On trouvera peut-être que, malgré leur caractère

complémentaire, mes nouveaux travaux contiennent trop de détails. J'ai cru devoir toujours étudier mes réactions d'après le rendement, car j'estime qu'il est l'un des facteurs principaux des déductions qui nous sont permises. Je devais de plus établir indiscutablement l'individualité de mes produits. Enfin il était utile de montrer, par les détails de mes opérations, qu'il y a peu de chances de découvrir de nouveaux isomères, tout en indiquant à ceux qui voudraient tenter encore des essais dans quelles directions ils pourraient espérer découvrir une voie nouvelle.

Préparation de l'homo-dypnopinacone.



J'ai obtenu antérieurement cet isomère en faisant bouillir une solution alcoolique de dypnopinacone contenant $\frac{1}{10000}$ de K OH; mais cette méthode, qui ne fournissait guère que 1^g à 2^g du produit nouveau pour chaque opération, ne permettait pas, avec des rendements aussi faibles, de mener à bien une étude complète de cet intéressant produit.

Le réactif lui-même était défectueux, puisque son action plus profonde ramenait au corps primitif le produit isomérisé. J'ai donc cherché d'abord à remplacer la potasse par un sel alcalin qui serait peu soluble. Le carbonate de potasse me donna quelque résultat; mais je l'abandonnai aussitôt que j'eus essayé l'acétate de potasse. Je dois dire, pour motiver mon premier essai avec ce sel, que je croyais,

bien à tort d'ailleurs, qu'ayant été fondu, il pouvait avoir une légère réaction alcaline qui se serait réalisée avec une certaine constance. Le fait est que notre isomérisation se faisait en présence d'acétate ayant subi la fusion, tandis que le même sel non fondu était sans aucune action. Cependant cette différence n'est que fortuite; les acétates non fondus que nous avons examinés étaient tous légèrement acides par suite de la présence de biacétate. Cette acidité disparaît complètement par la fusion.

Si l'on fait bouillir un mélange de 30^g de dypnopinacone avec 500^g d'alcool, après y avoir ajouté 15^g d'acétate de potasse fondu, la solution devient complète après un certain temps, alors que 15^g de dypnopinacone demandent, sans acétate, 600^g du même dissolvant. Cependant avec la même quantité d'acétate non fondu (10^g demandaient $0^{cm^3},9$ d'alcali normal), la dypnopinacone n'est pas dissoute, même après une journée d'ébullition; la solution ne devient pas plus complète par une nouvelle addition de 15^g de sel.

On utilise donc l'acétate fondu et l'on chauffe pendant deux à trois jours au bain-marie à reflux [1]. On filtre. Il se dépose très lentement un mélange de cristaux blancs légers (dypnopinacone) et de mamelons jaunes lourds (h. dypnopinacone). On les sépare par lévigation. Les solutions restantes, concentrées et chauffées avec de la potasse, donnent de l'al. dypnopinacoline.

	Ballons.	Mis en œuvre.	Dypno-pinacone.	Homo-dypno-pinacone.	Al. dypno-pinacoline.	Total.
		g	g	g	g	
I.....	15	440	114	118	189	421
II....	15	450	157	90	186	433
III...	15	450	48	167	198	413
IV....	15	450	77	153	195	425

[1] Chaque fois que l'on recommence à chauffer, on introduit un petit morceau de porcelaine; malgré cela et bien que j'aie aussi

Cependant il était intéressant de rechercher quelle est la nature des produits contenus dans les solutions de concentration, lesquelles sont susceptibles, comme on le voit, de fournir une quantité d'al.dypnopinacoline voisine du rendement intégral.

J'ai cru devoir apporter à la solution de cette question une attention qui peut paraître exagérée. J'estime cependant que des réactions de ce genre, donnant lieu à des mélanges, ont un intérêt particulier pour la découverte de produits que les réactions régulières ne nous permettraient peut-être pas d'obtenir. Cette opinion s'est trouvée confirmée ici, puisque j'ai pu isoler des résidus les trois isomères de l'h.dypnopinacone α, et surtout une quantité notable de l'isomère γ (fus. 215°).

Sept opérations de 5 ballons (1050^g de dypnopinacone) ayant donné 187^g de produit léger et 367^g de produit jaune lourd, ont déposé par concentration une huile épaisse que l'on a séparée. Les dernières concentrations contenant l'acétate ont été additionnées d'eau; la résine précipitée, reprise par l'alcool, a été soumise avec l'huile précédente à des lavages méthodiques à l'alcool froid pendant plusieurs semaines, dans un récipient où le malaxage pouvait se faire aisément. La résine durcit lentement et donne finalement 150^g de produit pulvérulent. On le fait digérer longtemps avec de l'alcool froid, puis on le soumet à deux traitements successifs par chaque fois 600^g d'alcool bouillant; on filtre à chaud; il reste finalement 45^g de produit fusible vers 190°.

Les alcools des lavages à froid ont donné par concentration une résine de second jet qui, par des traitements semblables aux premiers, ont laissé, après lavages à chaud, 14^g.

---

pris souvent la précaution de filtrer, il se produit parfois des surchauffes suivies d'une ébullition tumultueuse entraînant l'inflammation de l'alcool.

Ceux-ci, réunis aux 45^g précédents, par lavage avec 500^g d'alcool bouillant, ont laissé 42^g (fus. 205°) (h.dypnopinacone γ).

On a concentré à nouveau les alcools ayant servi à malaxer les résines de second jet pour retirer une résine de troisième jet, plus liquide et qui, par des traitements semblables aux précédents, n'a plus guère donné de produit à point de fusion élevé.

Les alcools de lavage à chaud ont déposé, soit par refroidissement, soit par concentration, des fractions de cristaux que nous avons examinées scrupuleusement en vue d'y découvrir un produit nouveau. Plusieurs des plus nettes étaient manifestement des mélanges d'h.dypnopinacone γ en aiguilles, et β en gros cristaux. L'une d'elles nous a donné 2^g à 3^g de paillettes nacrées, probablement d'h.dypnopinacone δ. Outre l'isomère α et la dypnopinacone, il nous a été impossible d'y découvrir autre chose.

Ces fractions des différentes h.dypnopinacones, lorsqu'elles étaient cristallisées, se sont transformées par l'acide acétique bouillant en produit caséeux (h.dypnopinacoline α), et cela en rendements à peu près constants. J'ai constaté que la déshydratation du produit en aiguilles (h.dypnopinacone γ) est assez difficile.

Mais, à part l'h.dypnopinacone γ, la quantité de produits cristallisés que nous avons pu retirer de ces alcools n'excède pas une cinquantaine de grammes. Les résines restantes ont été essayées par l'acide acétique en vue de les déshydrater.

On a eu soin d'essayer séparément celles d'origine diverses. L'une d'elles, pesant environ 70^g, a donné seulement 12^g d'h.dypnopinacoline. Un autre échantillon, par ébullition très prolongée (8 jours) dans l'alcool acidifié, n'a déposé à froid que de la résine. Enfin toutes les résines, réunies en solution dans l'acide acétique, ont déposé

après plusieurs semaines 90g d'un produit qui a paru principalement constitué par l'h.dypnopinacone γ. La solution mère, précipitée par l'eau, a donné une résine qui, traitée par de l'alcool contenant environ 5 pour 100 de potasse, a donné 160g d'al.dypnopinacoline.

Purification de l'h.dypnopinacone α. — 1° *Obtention du produit purifié.* — Le produit jaune, séparé par simple lévigation, est dissous dans l'alcool bouillant (25 : 600); on filtre assez rapidement et on l'abandonne pendant plusieurs jours à un repos complet. Le produit est recueilli sur un filtre. S'il contient de la dypnopinacone, dont les aiguilles blanches sont facilement visibles sur les cristaux jaunes, on lévigue avec de nouvel alcool.

Première opération. — 415g ont donné de cette manière 375g de premier jet où l'on ne remarquait pas de dypnopinacone. Les concentrations ont donné un mélange d'h.dypnopinacone et de dypnopinacone, faciles à séparer par lévigation.

Deuxième opération — 367g de produit jaune lourd ont donné de la même manière des cristaux contenant de la dypnopinacone; on en a retiré par lévigation 250g de produit lourd. Les concentrations ont donné 57g de produit lourd; recristallisé et lévigué, 43g. On a retiré en outre 50g de dypnopinacone.

La purification ultérieure de l'h.dypnopinacone α se fait par lavages à l'alcool bouillant. Exemple : 384g ont été traités par 1kg d'alcool à l'ébullition. Le liquide filtré à chaud dépose un mélange de cristaux blancs et jaunes. Le produit principal a été traité encore une fois par 500g d'alcool qui ont déposé par refroidissement exclusivement des cristaux jaunes. Le produit lavé pesait 317g. Nous le désignerons comme h.dypnopinacone α purifiée.

2° *Obtention du produit pur.* — Exemple : 165g d'h. dypnopinacone α purifiée ont été dissous dans 2 parties de benzène bouillant.

Dépôts par refroidissement sans concentration :

64 + 18 + 15g (fus. 123°-124°).

On ajoute à la solution son volume de ligroïne (ébull. 100°-110°) :

45g (fus. 123°).

Première concentration.....	17g (α et β)
Deuxième concentration.....	5g (α, β et γ).

Essai des 64g (premier dépôt) : On dissout dans 1800g d'alcool.

Premier jet.....	54g (fus. 124°)
Concentration.....	7g (fus. 123°-124°).

Essai des 45g (deuxième dépôt) : On dissout dans 1200g d'alcool.

Dépôt.....	30g (fus. 124°-125°)
Concentration.....	Mélange de α et β.

Je considérerai comme h. dypnopinacone α pure seulement les *premiers* jets de la cristallisation benzénique pratiquée sur le produit *purifié*. A vrai dire elle fond vers 124°, tandis que le produit que j'ai décrit en 1896 fondait à 128°. Ce dernier était peut-être un peu plus pur, mais la cristallisation acétique que je lui avais fait subir n'était pas sans inconvénients.

Autres modes d'obtention de l'h. dypnopinacone α. — La fusion de l'h. dypnopinacone β régénère α. L'ébullition de la solution alcoolique neutre de l. dypnopinacone γ provoque la formation d'h. dypnopinacone α.

J'ai cherché à modifier la préparation de la l. dypnopi-

nacoline γ en chauffant pendant longtemps au bain d'huile dans le vide à 170°-175° de la dypnopinacone. Dans certaines opérations reprises par l'acide acétique, j'ai obtenu des rendements importants en h. dypnopinacone α. Ces essais seront décrits ultérieurement.

Propriétés (1). — La solubilité dans l'alcool à 94° bouillant est d'environ 4 pour 100. Dans l'acide acétique bouillant, 10g sont facilement dissous dans 40g, 30g et même 20g de ce dissolvant. 10g ont été dissous dans 50g d'acide, par refroidissement il s'est déposé 9g.

J'ai insisté dans mes premiers travaux (2) sur l'importance de l'isomérisation inverse de l'h. dypnopinacone α en dypnopinacone; j'y reviendrai dans les conclusions de ces recherches.

J'ai mentionné aussi antérieurement l'isomérisation de l'h. dypnopinacone α en β par simple ébullition de la solution alcoolique. Cela n'est pas tout à fait exact : il est utile, peut-être même nécessaire, d'acidifier au moyen d'acide acétique (3). Cette acidité concorde avec l'énolisation (4) que j'admets dans le passage des isomères α à β.

Dans le même ordre d'idées, j'ai pensé que la transformation non énolisée devait pouvoir se réaliser par ébullition de la solution alcoolique neutre. Cette prévision s'est trouvée confirmée par l'expérience : l'ébullition de la solution neutre d'h. dypnopinacone α pure a donné l'isomère γ (*voir* la préparation de ce dernier).

Différents essais d'oxydation par l'acide chromique

---

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3e série, t. XXXII, 1896, p. 451.

(2) *Ibid.*

(3) A cette époque je purifiais l'h. dypnopinacone α par cristallisation dans l'acide acétique. Les cristaux contenaient peut-être un peu d'acide occlus.

(4) J'appelle ainsi, d'une manière un peu arbitraire, la transformation de — C (OH) en — CH (OH).

en solution acétique froide, par le permanganate en solution acétonique, par le brome en solution sulfocarbonique n'ont donné que des produits incristallisables. Les essais avec 2^{mol} de brome ont fourni quelques cristaux; mais je n'ai pas réussi à répéter cette préparation. J'avais espéré que l'oxydation mettrait en évidence le chaînon alcool secondaire.

Fusion. — 10^g de produit pur sont fondus à une petite flamme dans un matras. La masse ne se craquelle pas à froid. 2 ballons semblables. On ajoute à chacun 200^g d'alcool, et l'on chauffe à reflux; presque tout est dissous.

Dépôt.....	17^g	(h. dypnopinacone α)
Première concentration....	1,5	
Deuxième »	1,2	(mélange de α et β)
Troisième »	0,6	(*blanc*; β et probablement δ)

Les derniers dépôts contiennent des traces de cristaux blancs, vitreux. On n'a pas trouvé de dypnopinacone ordinaire.

Les 17^g du produit non transformé par cette fusion ont été chauffés au bain d'huile pendant 1 heure à 160°-170°. La masse se craquelle à froid. Par 400^g d'alcool bouillant la solution n'est pas complète :

a. Le produit non dissous, cristallisé dans de nouvel alcool, donne $2^g,9$ mélange des isomères α et β.

b. La solution alcoolique dépose :

1°.....	$5^g,5$	(mélange de α et β)
2°.....	$1^g,8$	(»)
3°.....	par concentration à 75^{cm^3} : 4^g	(principalement δ)
4°.....	» 2e dépôt : $0^g,6$	(principalement α)

Déshydratation de l'homodypnopinacone α.

30g de produit simplement purifié sont bouillis à reflux pendant 2 jours avec 500g d'acide acétique ; on essore après 2 jours de repos et on lave à l'alcool. Chaque série suivante comprend trois opérations semblables :

Séries	Premier jet.	Concentration de *ac.*	Concentration de l'alcool de lavage.	Nouvelle concentration de *ac.*
I.....	44	28	10	25 (1)
II.....	49			
III....	45	22		
IV.....	49			

La solution restante est précipitée par un peu d'eau ; la gomme qui se dépose donne, par le moins possible d'acide acétique, 4g d'un mélange de grumeaux et de gros cristaux. Une seconde précipitation des acides mères donne une huile qui, après deux traitements par la benzine-ligroïne, fournit 5g de cristaux farineux.

La solution benzine-ligroïne a été distillée dans le vide :

	g
Vers 100°.....	10
Vers 200°–250°.....	15
Vers 300°–350°.....	28 (2)
Résidu.....	5

Cette dernière distillation n'a qu'une signification restreinte, puisque la pyro-dypnopinacoline peut provenir aussi bien de l'albo que de l'h.dypnopinacoline. A part cela on voit que pour 360g d'h.dypnopinacone mise en œuvre, nous avons recueilli directement 281g de produit brut. Le rendement ne dépasse donc guère 78 pour 100.

(1) Mélange de grumeaux et beaux cristaux.

(2) Déposent par *ac* 14g de pyro-dypnopinacoline.

Purification de l'h. dypnopinacoline. — Ce produit brut est un mélange des h. dypnopinacolines α et β. L'existence de ce dernier isomère nouveau justifie les doutes que j'avais émis sur la pureté de l'h. dypnopinacoline α [1].

200g de produit de premier jet sont dissous à chaud dans 8 parties de benzène. Après repos, on essore 211g de produit qui perdent rapidement 10g à l'étuve, puis après 1 jour à 110°, encore 23g. Des 22g restant encore en solution on a retiré par des concentrations successives : 1° 14g de produit semblable; 2° 2g,5 de produit semblable; 3° 2g de gros cristaux (β); 4° 2g d'huile.

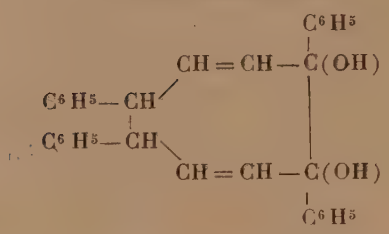
Je considérerai comme h. dypnopinacoline α pure seulement les premiers jets de purifications de ce genre. Cette pureté supporte encore quelques restrictions à cause de la nature des cristaux. La très faible solubilité dans le benzène froid rend cependant la présence d'une impureté fort peu vraisemblable.

La composition des seconds jets acétiques diffère notablement de celle des premiers; 58g (28 + 22g + 10g séchés), dissous dans 470g de benzène, ont déposé seulement 11g. L'addition de ligroïne a provoqué le dépôt de 1g. Une première concentration a donné 4g de fines aiguilles. Des concentrations ultérieures ont donné en trois jets 41g d'énormes cristaux vitreux (h. dypnopinacoline).

---

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3e série, t. XXXII, 1896, p. 459.

h.Dypnopinacone γ.



Préparation. — Deux ballons contenant chacun 20g d'h.dypnopinacone α pure et 500g d'alcool neutre ont été chauffés à reflux au bain-marie pendant 10 jours. Après un repos de 4 jours ils ont déposé 12g d'aiguilles fondant telles que à 203° (1).

La même transformation se fait, mais moins avantageusement, en solution alcaline à partir de l'h.dypnopinacone β. 3g avec 100g d'alcool; on ajoute 50 gouttes (Salleron) de potasse alcoolique demi-normale. L'alcali provoque la solubilité complète; après 15 minutes d'ébullition, on abandonne au repos pendant 24 heures. Il se dépose 0g,7 d'aiguilles qui, recristallisées dans 20g d'acide acétique, donnent 0g,55 (fus. 203°) (an.).

Nous avons indiqué comment on retire l'h.dypnopinacone γ brute des résidus de la préparation de l'h.dypnopinacone α. C'est ce produit qui nous a servi pour les essais qui vont suivre. On prolonge les lavages à l'alcool bouillant jusqu'à ce qu'un essai du produit non dissous ne colore plus en jaune l'acide acétique chaud. Un échantillon semblable pesant 10g a été bouilli avec 500g d'alcool. Celui-ci, séparé à chaud, a déposé 2g (fus. 211°,5-212°).

---

(1) La concentration dépose une résine; on évapore à siccité et l'on reprend par 300g d'acide acétique; on fait bouillir 1 jour. Après un long repos on retire 8g, puis 10g de mélanges d'h.dypnopinacolines α et β, et finalement une résine incristallisable.

Un nouvel épuisement par la même quantité d'alcool a donné 2^g d'aiguilles semblables; un dernier 2^g (fus. 212°-213°).

Purification. — Par une ébullition un peu prolongée on peut dissoudre 1^g de produit dans 600^g d'alcool. La solution est rapide lorsqu'on prend seulement 3^g et j'ai préféré ce mode d'opérer, craignant une isomérisation [1].

69^g dissous de la sorte dans 12 600^g d'alcool ont donné en premier jet 58^g. Une première concentration a donné 7^g de produit semblable; une seconde à 150^{cm^3} a donné $2^g.3$ principalement constitués par de l'h.dypnopinacone β.

Propriétés. — Voici l'analyse de l'échantillon que nous avons indiqué (an.) :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{32}H^{28}O^2$.
Substance	0,1118	
H^2O	0,0656	
CO^2	0,3313 0,0190 0,0042	
C pour 100	86,47	86,48
H pour 100	6,52	6,30

L'h.dypnopinacone γ se présente en belles aiguilles blanches ressemblant à la dypnopinacone. Elle fond vers 213° et cristallise de l'acide acétique sans modification.

---

[1] A moins de mention spéciale, je me sers d'alcool à 94° dénaturé par 3 pour 100 d'éthyl-méthyl-cétone. L'alcool ordinaire étant toujours réemployé dans le travail courant du laboratoire, il est impossible d'éviter qu'il soit légèrement acide.

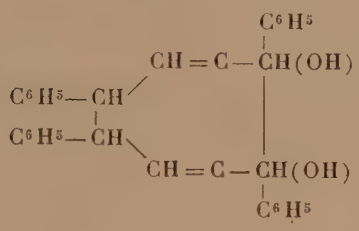
$7^g,9$ ont demandé pour se dissoudre 120^g d'acide acétique bouillant. Par refroidissement il s'est déposé $7^g,3$ d'aiguilles exemptes en apparence de toute trace de déshydratation.

Cette déshydratation ne se fait que difficilement. 2^g ont été chauffés dans 60^g d'acide acétique à reflux dans un ballon rodé à l'émeri sur le réfrigérant. Après 11 heures d'ébullition, le produit non transformé cristallise par refroidissement; après 16 nouvelles heures de chauffe il se dépose des grumeaux (h.dypnopinacoline α) et un peu d'aiguilles non transformées; on prolonge encore l'ébullition pendant 11 heures. Le mélange se prend à froid en une masse caséeuse dont on essore $1^g,4$ de produit sec.

1^g d'h.dypnopinacone γ, 50^g d'alcool et $0^g,7$ de pastilles de potasse ont été chauffés au bain-marie pendant 1 heure et demie. Il s'est déposé $0^g,6$ de beaux cristaux, qui, recristallisés dans l'acide acétique, fondent à 135°,5. Cette al.dypnopinacoline (trouvé : C pour 100, 90,15; H pour 100, 6,21. Calculé : C pour 100, 90,14; H pour 100, 6,10) traitée par le brome a donné la déshydro albo en aiguilles (fus. 174°).

5^g d'h.dypnopinacone γ pure dans 500^g d'alcool neutre; l'ébullition est prolongée pendant 36 heures en 8 jours. Dépôt $4^g,5$ aiguilles non transformées (fus. 212°). Il faut concentrer très fortement pour provoquer un nouveau dépôt qui contient l'isomère β fondant à 166°,5; on n'a pas trouvé de dérivé α.

h. Dypnopinacone β.



Cet isomère est le résultat final de la transformation de l'h. dypnopinacone α en milieu acidifié. L'isomérisation passe par le dérivé δ.

Préparation. — 20g d'h. dypnopinacone α, 500g d'alcool et 10 gouttes d'acide acétique ont été chauffés au bain-marie à reflux pendant 3 semaines entières à raison de 7 à 8 heures par jour. Cinq ballons semblables sont mis en œuvre à la fois.

On filtre à chaud pour séparer 26g de rognons cristallins durs d'h. dypnopinacone β qui se sont formés au cours de l'ébullition. Par un repos de 8 jours, il se dépose 47g du même produit, mais contenant cette fois un peu d'isomère α (1).

On concentre les solutions à 600cm³, puis à 300cm³ pour en retirer 18g d'h. dypnopinacone δ contenant un peu de dérivé γ. Enfin la solution restante, neutralisée par une solution alcaline alcoolique, est précipitée par l'eau. On en retire principalement de l'isomère δ.

Purification (2). — 111g (genre des 47g de la préparation ci-dessus) demandent pour se dissoudre à chaud 360g de benzène; la solution dépose très lentement : 1° 80g secs

(1) Facile à séparer par épuisement au moyen d'alcool bouillant.

(2) Les rognons formés pendant l'ébullition sont le produit le plus pur.

(fus. 160°) (1); 2° concentration 30g (fus. 160°); 3° 6g (fus. 160°); 4° traces de lamelles argentées (h.dypnopinacone δ).

Les 80g de premier jet, cristallisés dans l'alcool (8 : 600) ont donné : 1° jet 64g (fus. 166°); concentration 11g (fus. 167°). Les concentrations ultérieures donnent des lamelles de dérivé δ.

Propriétés. — L'h.dypnopinacone β se présente en cristaux blanc pur, vitreux, durs et remarquablement lourds. Elle fond à 172°.

Nous avons mentionné sa transformation par les alcalis en dérivé γ. La potasse plus concentrée (3 pour 100) donne de l'al.dypnopinacoline. On réussit à faire cristalliser cet isomère dans l'acide acétique lorsqu'on ne prolonge pas l'ébullition; 10g ont exigé 130g d'acide; il s'est formé par refroidissement 8g,2 de cristaux.

Déshydratation. — 54g de produit pur ont été traités par 1000g d'acide acétique. Après 1 heure d'ébullition à reflux, le mélange se prend à froid en une masse caséeuse; la réaction paraissant terminée, on chauffe encore 3 heures.

Essoré, sec	34g	
Première concentration	8	
Deuxième concentration	1,30	cont. h.dypno-
Après repos de plusieurs mois	2,90	pinacoline β

Les dépôts ultérieurs sont huileux et incristallisables.

Fusion. — On a fondu dans un matras d'un litre 8g d'h.dypnopinacone β pure. La masse fondue ne s'est pas craquelée par refroidissement. On y a ajouté 600g d'alcool et l'on a chauffé au bain-marie pour dissoudre complète-

(1) La solution continuait à déposer lentement.

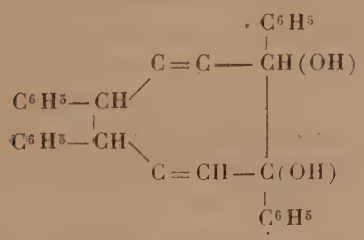
ment. Deux ballons semblables ont été préparés. Après filtration, ils ont déposé ensemble 5^g de cristaux jaunes d'h.dypnopinacone α (fus. 125°); recristallisé dans l'alcool ils fondent à 128°).

La concentration des deux ballons à 150^{cm^3} a donné un dépôt farineux de 7^g, qui ont demandé pour se dissoudre 110^g d'alcool. Cette solution a déposé un mélange des h.dypnopinacones α et β et aussi des paillettes nacrées (fus. 147°; probablement δ).

Oxydation. — Les essais en ce sens, opérés avec une quantité de brome correspondant à 2^{mol}, n'ont donné que des résines incristallisables.

Ébullition dans l'alcool neutre. — 8^g d'h.dypnopinacone β pure ont été chauffés au bain-marie à reflux avec 600^g d'alcool neutre pendant 36 heures. Par un long repos il s'est déposé 5^g de produit non transformé; par concentration $0^g,2$ d'aiguilles (fus. 193°) et qui, recristallisées une fois dans l'acide acétique et deux fois dans l'alcool, fondent à 211°-212° (h.dypnopinacone γ). Une nouvelle concentration a donné des cristaux jaunes d'h.dypnopinacone α.

h.Dypnopinacone δ.



Préparation. — 20^g d'h.dypnopinacone α, 500^g d'alcool et 10^g d'alcide acétique sont chauffés au bain-marie à reflux pendant une semaine (7 à 8 heures par jour). On

met en œuvre 5 ballons semblables. Après le temps de chauffe, on filtre à chaud et l'on sépare 7^g d'h.dypnopinacone β insoluble. Les solutions, abandonnées à un long repos (environ 8 jours) jusqu'à ce que le dépôt soit complet ont donné 54^g d'un mélange des h.dypnopinacones α et β. La concentration à 600^{cm^3} dépose après longtemps 37^g considérés comme h.dypnopinacone δ brute.

Une nouvelle concentration donne le même produit, parfois une résine jaune que l'on fait cristalliser dans l'alcool. On ajoute aux solutions alcooliques mères 23^{cm^3} de potasse alcoolique demi-normale et on la précipite par l'eau. Le précipité est traité comme dérivé brut.

Les résines incristallisables sont susceptibles de donner par ébullition avec l'acide acétique principalement l'h.dypnopinacoline β.

Purification. — Elle est basée sur sa solubilité dans l'alcool à l'état brut qui est d'environ 5 pour 100 à chaud. Celle de l'isomère α est à peu près la même, mais ce dérivé n'existe dans le mélange qu'en proportion minime. Les solubilités des isomères β (1 pour 100) et γ (0,7 pour 100) sont sensiblement plus faibles dans les mêmes conditions.

On épuise d'abord par une petite quantité d'alcool bouillant en vue d'enlever l'h.dypnopinacone α. Exemple : 134^g sont bouillis avec 500^g d'alcool; on recueille le mélange chaud sur un filtre sans plis et on lave avec l'alcool froid. Le produit sec pèse 92^g. Les solutions donnent par refroidissement puis concentration un mélange dont on sépare, par lévigation après cristallisation, 5^g d'h.dypnopinacone α lourde et 25^g de produit blanc léger.

Dans les conditions où nous avons opéré, les deux échantillons de 92^g et 25^g contiennent assez peu des isomères α, β et γ pour que ceux-ci soient maintenus en solution dans les purifications suivantes.

On a joint à ces deux échantillons 61^g de produit

purifié de la même manière. Ces 178^g ont été dissous dans l'alcool (25 : 500); au bout d'un quart d'heure d'ébullition on filtre.

a. Non dissous 12^g qui, dissous dans 400^g d'alcool bouillant, déposent 8^g de belles lamelles sans impuretés apparentes. La concentration de cet alcool dépose un mélange qui paraît constitué par les isomères β, δ et peut-être γ.

b. Les solutions alcooliques ont déposé après 24 heures 100^g de premier jet. Ce produit, considéré comme h.dypnopinacone δ purifiée, sera examiné plus loin.

c. L'alcool mère concentré à 1200^{cm^3} a déposé : 1° 43^g formant une croûte d'un blanc pur assez dure, sur laquelle se détachent une forte proportion de cristaux jaunes (isomère α). On les sépare comme suit : d'abord une lévigation très longue donne 16^g de produit léger blanc, tandis que le produit lourd cristallisé dans l'alcool de lévigation (environ 400^g) donne 16^g d'h.dypnopinacone α en premier jet, et 5^g de produit blanc en second jet (sol. A).

Les 16^g de lévigué blanc ne se dissolvent pas complètement dans 300^g d'alcool bouillant (non dissous $1^g,2$ β). La solution dépose : 1° 10^g des isomères δ et β; 2° 6^g d'h.dypnopinacone δ en paillettes nacrées (sol. B).

d. La concentration des 1200^{cm^3}, portée à 400^{cm^3}, a provoqué le dépôt de 15^g de produit farineux. Ceux-ci ont été dissous facilement dans 300^g d'alcool bouillant. Il s'est déposé d'abord 7^g de produit δ contenant peut-être quelques aiguilles de γ, puis un mélange des isomères α, β et δ (sol. C).

Les solutions A, B, C, réunies à d'autres d'opérations semblables, ont été scrupuleusement examinées. Je n'ai pu y découvrir que les produits déjà isolés dans les purifications précédentes.

Examen du produit purifié. — 100g (*voir* plus haut) sont traités par 2000g d'alcool.

a. Le produit non dissous est traité par 300g d'alcool bouillant qui laissent insoluble 1g (fus. 166°) (h.dypnopinacone β). La solution dépose 17g.

b. La solution dépose 62g.

Les concentrations de *a* et *b* ont déposé d'abord 15g, puis de l'h.dypnopinacone α. Les 15g ont été dissous avec les 17g de *a*, dans 50g de benzène chaud; dépôt 26g (fus. 155°) (utilisés pour la déshydratation), puis par addition de ligroïne 6g (fus. 155°).

Les 62g de *b* sont repris par 1200g d'alcool :

a. Le produit non dissous repris par 300g d'alcool laisse insoluble 6g (fus. 157°), tandis que la solution dépose à froid 11g (fus. 160°) (utilisé pour la solubilité dans *ac*), et par concentration 1g (fus. 155°).

b. La solution dépose 33g (fus. 152°) et par concentration 8g (fus. 155°).

Propriétés. — Les essais qui précèdent me semblent donner la preuve de l'existence, et jusqu'à un certain point de la pureté, de l'h.dypnopinacone δ. Il est impossible de la confondre avec l'isomère α en cristaux jaunes, et avec l'isomère γ en aiguilles fort peu solubles. La confusion avec le dérivé β, dont il est d'ailleurs difficile de la séparer complètement, me paraît également impossible.

L'h.dypnopinacone δ se présente en paillettes ou aiguilles lamellaires qui forment le plus souvent sur le filtre un dépôt micacé très léger bien différent des trois autres dérivés et notamment de l'isomère β dont la densité est remarquablement élevée.

Elle demande moins de deux parties de benzène pour se dissoudre à chaud, tandis que l'isomère β en exige plus de trois. Malgré cela, elle se dépose plus rapidement et plus complètement.

Sa solubilité dans l'alcool bouillant est d'environ 3 pour 100. Pour l'isomère β, 1,3 pour 100.

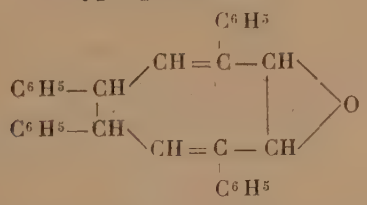
La solubilité dans l'acide acétique n'est guère déterminable; 5^g de produit remplissent les deux tiers d'un matras de 50^{cm^3}; 10^g d'acide ne suffisent pas pour délayer la masse; avec 20^g la solution est rapide par une légère élévation de température. Le produit cristallise par refroidissement.

Déshydratation. — 19^g (des 26^g indiqués plus haut) ont été traités pendant 15 heures par 200^g d'acide acétique bouillant. Après un long repos, il s'est déposé des mamelons caséeux et une grande proportion d'énormes cristaux vitreux, en tout 13^g, et par concentration 3^g du même mélange.

Ces 16^g sont facilement dissous dans $20 + 2^g$ de benzène; la solution dépose 5^g de produit farineux (h.dypnopinacoline α) et par concentration $9^g,2$ de gros cristaux (h.dypnopinacoline β).

Ébullition dans l'alcool neutre. — 5^g dans 100^g sont bouillis à reflux pendant 35 heures dans l'espace de 8 jours. Il se dépose très lentement 4^g d'un produit en grande partie non transformé contenant peut-être un peu d'isomère β. La concentration dépose de l'h.dypnopinacone α.

h.Dypnopinacoline α.



Nous avons donné plus haut sa préparation au moyen de l'h.dypnopinacone α, et sa purification.

Propriétés. — 3^g de produit pur exigent pour se dissoudre environ 500^g d'alcool bouillant; il se dépose à froid $2^g,5$ et par concentration $0^g,5$ du même produit.

25^g ont demandé 130^g de benzène bouillant; par refroidissement il s'est déposé 25^g de produit séché à 110°.

10^g ont demandé 85^g d'acide acétique bouillant; il s'est déposé $9^g,5$ par refroidissement.

L'acide sulfurique concentré prend au contact de l'h.dynopinacoline α une magnifique fluorescence verte. L'amalgame de sodium donne naissance à une résine blanche incristallisable dans l'alcool.

Dans mon premier travail sur l'h.dypnopinacoline α, j'ai décrit son isomérisation par les alcalis en al.dypnopinacoline. Ce fait n'empêche pas l'isomérisation inverse de se réaliser dans des conditions différentes et notamment par action de la chaleur. L'h.dypnopinacoline α (5^g) chauffée au bain métallique à 300°-310° a donné $2^g,5$ de pyrodypnopinacoline. Un essai identique sur l'al.dypnopinacoline n'avait fourni que $1^g,5$ du même produit. En abaissant la température de ce dernier essai à 250° ou 270°, l'al.dypnopinacoline n'est guère transformée; il se forme pourtant dans la cristallisation acétique du produit de la réaction quelques grumeaux probablement d'h.dypnopinacoline α.

Action du brome. — 7^g (théorie $7^g,8$) d'h.dypnopinacoline α pure, dissous dans environ 350^g de sulfure de carbone et additionnée de $2^g,95$ de brome, n'ont pas donné lieu à un dégagement d'acide. Celui-ci s'est produit au soleil. On distille et l'on reprend le résidu par de l'acide acétique; après deux cristallisations dans ce dissolvant on retire 5^g de déshydro-al.dypnopinacoline.

Déshydratation et isomérisation. — 5^g maintenus pendant 2 jours dans 100^g d'acide acétique bouillant, n'ont pas subi de modification appréciable.

A un mélange semblable on ajoute 10 gouttes d'acide bromhydrique-acétique fumant. Après 4 jours d'ébullition il se dépose 4^g qui, cristallisés dans 30^g de benzène, ne donnent que de l'h.dypnopinacoline α. Une prolongation du temps de chauffe conduit principalement à la déshydratation.

20^g avec 500^g d'acide acétique et 50 gouttes d'acide acétique-bromhydrique fumant ont été chauffés pendant 10 jours à reflux. La cristallisation s'est faite avec une extrême lenteur. Le produit grenu est manifestement un mélange; on a pu en retirer l'h.dypnopinacoline non transformée et l'al.dypnopinacolène.

On a répété la même expérience en prolongeant l'ébullition pendant 13 jours. Il s'est formé rapidement un dépôt de 8^g de superbes lamelles (fus. 176°-177°) (al.dypnopinacolène), puis, sans ou avec concentration, quatre dépôts successifs (ensemble $4^g,10$) de produits farineux ou en aiguilles (h.dypnopinacoline α). Un dernier dépôt de quelques décigrammes contenait de superbes cristaux vitreux qui ne sont pas de l'h.dypnopinacoline β; ils fondent à 132° et après cristallisation à 135°-136°; c'est donc l'al.dypnopinacoline. L'isomérisation qui se fait si aisément par les alcalis s'opère donc aussi en milieu acide.

En répétant l'opération avec l'al.dypnopinacoline au lieu d'homo, j'ai constaté qu'elle donnait à peu près la même quantité de carbure en premier jet.

Essais d'hydration. — M. Terlinck [1] dit avoir provoqué par la potasse très diluée l'hydratation en h.dypnopinacone α. Ces essais mériteraient d'être repris, mais ils se relient à une autre étude.

$0^g,5$ d'h.dypnopinacoline α pure, 30^g d'alcool, et 20 gouttes de potasse aqueuse normale sont soumis à

---

[1] *Bull. Ac. Belg.*, classe des Sciences, 1904, p. 1063.

l'ébullition pendant 4 heures. Il s'est déposé lentement de l'al.dypnopinacoline, puis, après plusieurs mois, de fines aiguilles fondant mal et en rougissant vers 98°.

J'ai signalé [1] comme probable la formation « d'iso-dypnopinacoline β» (photodypnopinacoline β) dans l'action des alcalis dilués sur les h.dypnopinacones α et β. L'essai qui précède semble confirmer cette étrange constatation. J'y reviendrai dans l'étude des photodypnopinacolines.

Fusion. — 5g de produit pur sont fondus dans un matras d'un litre; on fait cristalliser dans 500g d'alcool. Pour deux opérations il se dépose en premier jet 7g de produit non transformé; par concentration on a recueilli encore 1g de produit semblable.

Insolation. — Deux essais ont été faits : l'un avec 10g de produit et 600g d'alcool, le mélange avait été chauffé et formait à froid une masse caséeuse; l'autre avec 10g de produit mélangé à froid à 2kg d'alcool de manière à nager dans le liquide. L'insolation s'est prolongée pendant 6 semaines d'un été pluvieux. Après avoir séparé par essorage, dans le premier cas 10g, dans le second cas 9g de produit non transformé, on a recueilli le même produit par concentration; le second essai a donné une petite quantité d'huile brune.

Alcool h.dypnopinacolique.

J'ai décrit antérieurement la réduction de l'h.dypnopinacoline α par le zinc-éthyle. On peut prendre parties égales des deux corps, mais dans ces conditions il est indispensable, au lieu de chauffer au bain-marie, d'élever

---

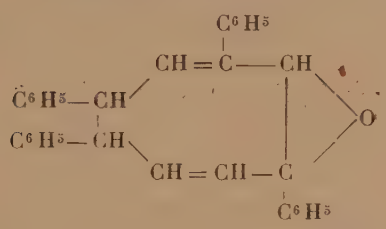
[1] *Bull. Ac. Belg.*, 3e série, t. XXXII, 1896, p. 459 et 667.

la température à 110°-120°. Avec 20^g, en chauffant trois journées, j'ai retiré 16^g de produit cristallisé dans l'alcool.

Ajoutons, comme remarque très intéressante, que le même alcool se forme accessoirement dans l'action du zinc-éthyle sur la l. dypnopinacoline α.

Oxydation. — 4^g,3 d'alcool en solution sulfocarbonique avec 1^g,7 de brome ont réagi au soleil. On a retiré avec difficulté 0^g,25 d'un produit bromé cristallisant dans l'alcool en paillettes nacrées (fus. 130°).

h. Dypnopinacoline β.



Préparation. — Nous avons indiqué plus haut comment on retire ce produit en gros cristaux dans la purification de l'h. dypnopinacoline α. La déshydratation de l'h. dypnopinacone δ en donne une forte proportion. Par conséquent, si l'on avait spécialement en vue la préparation de cet isomère, il serait indiqué de faire bouillir d'abord l'isomère α en solution légèrement acide, avant de le traiter par l'acide pour le déshydrater. Rappelons aussi l'ébullition de l'isomère α dans l'alcool neutre qui, outre l'isomère γ, nous a donné une assez forte proportion du composé dont il est question ici [1].

La grande différence de solubilité dans le benzène entre les h. dypnopinacolines α et β permet une séparation facile.

---

[1] *Voir* préparation de l'h. dypnopinacone γ.

La cristallisation des concentrations benzéniques est très lente et souvent difficile. L'isomère α qui accompagnerait pourrait être facilement séparé par cristallisation dans l'acide acétique suivie de lévigation.

Propriétés. — Les solutions acétiques qui ne sont pas trop concentrées déposent d'énormes cristaux pointus très réfringents. Ils fondent à 116°-117°. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{32}H^{26}O$.
Substance	0,1252	90,14
H^2O	0,0698	6,10
CO^2	0,4060 0,0078 0,0008	
C pour 100	90,30	
H pour 100	6,19	

27g,5 ont demandé pour se dissoudre à l'ébullition 395g d'alcool; la solution a déposé 27g; on a retiré par deux concentrations successives 0g,6 puis 0g,2 du même produit. L'évaporation à siccité de la petite quantité d'alcool restante a donné un léger résidu qui, recristallisé dans l'acide acétique, a formé quelques flocons à côté des cristaux vitreux.

36g d'h.dypnopinacoline β se sont facilement dissous dans 150g d'acide acétique (excès); il s'est déposé 34g par refroidissement.

Isomérisation par la potasse. — Un mélange de 1g de produit, 50g d'alcool et 0g,5 de potasse a été soumis à l'ébullition pendant 1 heure et demie. Il s'est formé uniquement l'al.dypnopinacoline.

Action de l'acide acéto-bromhydrique. — Je n'ai pu

réaliser aucune transformation appréciable par ébullition très prolongée d'une solution acétique contenant des traces d'acide bromhydrique-acétique. Par augmentation de la proportion de H Br, on arrive à la déshydratation en al. dypnopinacolène.

Déshydrogénation par le brome. — 1g,6 dissous dans 30g de sulfure de carbone: on ajoute 0g,63 de brome. Le produit de la réaction est la déshydro-al. dypnopinacoline. Il se présente en fines aiguilles qui, après trois cristallisations dans l'alcool, fondent à 168°, après deux nouvelles cristallisations à 169° (la déshydro-al. dypnopinacoline fond à 177°). Notre produit réduit par le sodium fond à 181°,5-182° (au lieu de 185°-186°) après deux cristallisations dans l'alcool. Ce dernier produit, traité par le chlorure d'acétyle, a donné des paillettes argentées, forme caractéristique de l'al. dypnopinacolène β, qui fondaient à 167° (au lieu de 169°).

Hydrogénation par le zinc-éthyle. — La réduction de l'h. dypnopinacoline β par l'amalgame ne m'ayant rien donné, j'ai essayé le zinc-éthyle dans les conditions suivantes.

20g de produit et 22g de zinc-éthyle ont été chauffés pendant trois journées entières à 105°-112° au bain d'huile. On verse dans l'eau le produit froid délayé dans l'éther, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on décante l'éther que l'on abandonne à l'évaporation. L'huile restante est traitée par l'alcool, mais il ne s'est déposé de cette manière que des *traces* de triphénylbenzène. Les solutions alcooliques mélangées de résines avaient été abandonnées en désespoir de cause. Après plusieurs mois, il a commencé à y apparaître quelques cristaux; par des traitements prudents, on a pu séparer, après deux ou trois cristallisations dans l'alcool, 3g,3 de superbes cristaux lamellaires (fus.

vers 94°) qui, après dessiccation à l'air libre, ont perdu $0^g,3$, vers 100°; leur point de fusion s'est alors élevé vers 130° (alcool h. dypnopinacolique).

SUR UN PROCÉDÉ DE DOSAGE DES MÉTAUX PAR DÉPOT ÉLECTROLYTIQUE SANS EMPLOI D'UNE ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EXTÉRIEURE;

PAR M. MAURICE FRANÇOIS.

Au cours des recherches entreprises pour trouver un procédé de dosage du mercure, j'ai essayé un procédé physique dans lequel on utilise le courant intérieur de la pile pour produire un dépôt électrolytique d'un métal à doser. La méthode donne des résultats exacts et est susceptible de généralisation, ce qui m'engage à la faire connaître. Après l'avoir imaginée pour le dosage du mercure, je l'ai appliquée au dosage de l'argent et de l'or, et il est manifeste qu'un travail patient d'accommodation permettrait son extension au dosage d'autres métaux.

L'expérience première qui a conduit à ces applications est la suivante :

Si l'on prend une capsule ou un creuset de platine, si l'on y place $0^g,500$ d'iodure mercurique et que l'on recouvre d'une dissolution d'acide sulfurique au dixième jusqu'au voisinage du bord, si l'on dispose ensuite sur le creuset et suivant le diamètre de son ouverture un gros fil métallique conducteur, cuivre, nickel ou platine, et si, sur ce fil, on suspend une lame de zinc recourbée en crosse à sa partie supérieure de façon qu'elle plonge dans l'acide sulfurique par sa partie inférieure, on voit du mercure métallique se déposer sur les parois du creuset,

tandis que le zinc est attaqué et se dissout. Si l'expérience est prolongée pendant quelques heures, l'iodure mercurique disparaît, le mercure forme un miroir brillant sur les parois du creuset et il n'en reste pas en solution. Une lame d'aluminium, remplaçant la lame de zinc, produit les mêmes effets.

Évidemment, en opérant ainsi, on a constitué un couple électrique. Du fait de la production d'un courant, l'hydrogène de l'acide sulfurique et le mercure de l'iodure mercurique ne se déposent pas sur le zinc comme ils devraient le faire normalement, mais sur le métal le moins attaquable du couple, le platine, tandis que I et SO^4 vont sur le zinc. Le courant intérieur de la petite pile ainsi constituée est donc utilisable pour le dosage d'un métal introduit volontairement sous forme de sel dans le liquide de cette pile.

Je me hâte de dire que l'expérience qui vient d'être décrite ne donnerait pas de résultats parfaits dans la pratique d'un dosage et qu'il a fallu patiemment en étudier les différentes phases pour arriver à des procédés de dosage exacts de certains métaux. La principale difficulté vient de ce qu'une petite quantité du mercure ou des autres métaux à doser se dépose sur le zinc quand ce zinc est du zinc du commerce, et cela par suite d'actions secondaires.

En somme, pour établir d'après cette première expérience une méthode exacte de dosage pour un métal déterminé, il faut trouver la composition d'une solution qui à la fois produise un courant suffisamment énergique par attaque de la lame métallique immergée et permette un dépôt cohérent du métal à doser.

Au cours d'expériences faites pour résoudre ces difficultés, je suis arrivé à un certain nombre de conclusions que je me permettrai d'exposer d'abord.

a. Au point de vue du choix du métal devant produire le courant électrique, l'aluminium est à rejeter. L'aluminium donne des courants très énergiques, mais il a de nombreux défauts. D'une part, il s'active, même lorsqu'il fait partie d'un circuit, ce qui est gênant; d'autre part, en se dissolvant, il laisse de nombreuses impuretés insolubles qui se réunissent sous forme d'une boue noirâtre. Or, il est pratiquement impossible de n'utiliser que de l'aluminium chimiquement pur, corps qui n'existe pas dans le commerce.

Il convient donc de s'en tenir au zinc seul.

b. Dans l'emploi du zinc lui-même, il est indispensable d'éviter complètement le dépôt du métal à doser sur le zinc producteur du courant. Pour cela, il faut d'abord bien établir les causes de ce dépôt secondaire. Or, toutes les discussions sur la question conduisent à admettre que, s'il y a dépôt du métal à doser sur le zinc producteur du courant, c'est par suite de l'existence sur celui-ci de petits couples formés par les impuretés du zinc (plomb, carbone, etc.). Chacun de ces petits couples agit pour sa part indépendamment du courant principal et tend à la formation d'un dépôt du métal à doser sur les impuretés du zinc, c'est-à-dire sur la lame de zinc elle-même.

On en arrive ainsi à déduire qu'il convient d'employer du zinc aussi pur que possible et j'ai adopté l'emploi du zinc pur en baguette dont la forme se prête bien aux opérations.

c. Mais, même avec le zinc pur du commerce qui ne répond pas à la pureté absolue, on observe encore sur ce zinc des dépôts du métal à doser et l'on est conduit à employer pour produire le courant une baguette de zinc pur amalgamé.

Cette substitution a produit une amélioration très notable, mais non une perfection absolue; pour arriver à des résultats tout à fait satisfaisants, il a été nécessaire de recouvrir la baguette de zinc amalgamé d'une paroi perméable très simple formée par du papier à filtrer, paroi qui isole plus ou moins complètement le zinc de la solution métallique à doser et fait du petit appareil une pile à vase poreux à un ou à deux liquides suivant les cas.

Ces préliminaires nécessaires étant établis, l'exposé de la méthode proprement dite suivra la marche normale suivante : *a.* Description de l'appareil général. *b.* Application de la méthode au dosage de l'argent. *c.* Application au dosage de l'or. *d.* Application au dosage du mercure. Vérification des lois physiques.

Appareil général. — L'appareil très simple que l'on construit entièrement soi-même comprend trois pièces :

α. Un creuset de platine de 20^{cm^3} à 25^{cm^3} de capacité.

β. Une fourchette en nickel. Cette fourchette est taillée à la scie à découper dans une lame de nickel de $0^{mm},5$ d'épaisseur. La lame a 60^{mm} de long et 12^{mm} de large et porte une échancrure de 3^{mm} de large sur la moitié de sa longueur. On la dépose en travers du creuset et elle supporte la baguette de zinc amalgamé, productrice du courant.

γ. Une baguette de zinc pur amalgamé. Cette baguette doit subir un certain nombre de préparations qu'il est nécessaire de faire bien, si l'on veut obtenir de bons résultats. Il est en effet indispensable que la baguette soit recouverte, dans les parties qui ne doivent pas être attaquées, d'un enduit protecteur qui limite la dissolution du zinc et empêche la solution du métal à doser de grimper le long de la baguette. L'amalgamation doit être

pratiquée dans certaines conditions et être faite au moins 24 heures à l'avance pour que la baguette ne soit pas couverte de mercure fluide en excès, qui isole par trop le zinc du liquide qui doit l'attaquer.

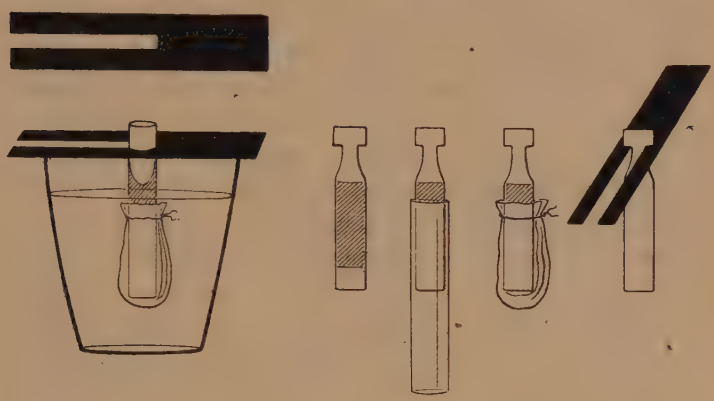
Voici comment on procède à la préparation des baguettes de zinc dont on peut faire provision.

On choisit des baguettes cylindriques de zinc pur du diamètre de 5^{mm}. En se servant d'un étau et d'une scie à métaux, on en coupe des bouts égaux de 40^{mm} de long, puis, se servant encore de l'étau et d'une lime plate d'un côté et ronde de l'autre, on produit à 2^{mm} ou 3^{mm} d'une des extrémités des baguettes deux encoches opposées que l'on approfondit jusqu'à ce que le rétrécissement ainsi produit dans la baguette s'engage facilement dans l'échancrure de la fourchette de nickel.

On procède alors au revêtement de la baguette par un enduit protecteur. Pour cela, on prépare une capsule contenant de la cire d'abeille colorée par du noir de fumée (30^g de noir pour 100^g de cire) et maintenue un peu au-dessus de son point de fusion. Saisissant chaque baguette avec une pince, on l'immerge dans la cire jusqu'aux encoches et la retire rapidement. Dans ces conditions, elle retient une couche notable de cire dont la solidification est due à la température basse de la baguette, tandis que, si l'immersion était lente et prolongée, la baguette s'échaufferait et ne retiendrait pas de cire. La solidification est immédiate. Après refroidissement complet, on dénude, au moyen d'un canif, la partie inférieure de la baguette sur une hauteur de 5^{mm} environ.

Il reste à amalgamer les zincs. Pour y arriver, on les place debout à côté les uns des autres dans un petit cristallisoir contenant une couche de 1^{cm} environ d'épaisseur d'un mélange à volumes égaux de solution d'iodomercurate de potassium et de solution d'acide sulfurique

à 100^g par litre. La solution d'iodomercurate de potassium contient, pour 100^{cm^3}, 10^g d'iodure mercurique et $7^g,50$ d'iodure de potassium. On laisse 1 heure, puis on lave à grande eau.



Les baguettes ainsi amalgamées ne doivent être employées qu'après 24 heures de repos. Elles se conservent bien, mais il est toujours indispensable de rafraîchir à la lime la surface des encoches avant l'usage.

Le jour du dosage, la partie inférieure de la baguette est couverte d'un papier à filtrer (Berzélius français si possible) que l'on enroule en double autour d'elle, puis replie pour constituer un petit sac dont on maintient l'extrémité supérieure au moyen d'un fil à coudre.

Toutes ces opérations sont d'ailleurs plus longues à décrire qu'à faire.

Dosage de l'argent. — Soit le dosage de l'argent dans un sel d'argent soluble dans l'eau, l'azotate par exemple [1].

---

[1] Si le sel est insoluble dans l'eau, si, par exemple, on a à doser l'argent dans du chlorure, du bromure, de l'iodure ou du cyanure, ou

Dans le creuset de platine bien propre, récemment porté au rouge, refroidi et taré, on pèse une prise d'essai du sel à analyser, voisine de $0^g,200$ ou peu supérieure.

On ajoute 2^{cm^3} d'eau pour dissoudre et l'on facilite la dissolution en agitant au moyen d'une minuscule baguette de verre. La dissolution étant produite, on ajoute 9^{cm^3} d'une solution de cyanure de potassium pur à 100^g par litre, on agite pour redissoudre le cyanure d'argent primitivement formé, on ajoute encore 5^{cm^3} de lessive de potasse (non carbonatée) à 36° B. et finalement 2^{cm^3} d'ammoniaque pure à 22° B. (L'ammoniaque doit être ajoutée en dernier.) On mélange et retire la baguette de verre qu'on lave avec quelques gouttes d'eau.

D'autre part, on a versé dans un second vase ayant sensiblement les mêmes dimensions que le creuset (vase en verre ou second creuset de platine) les mêmes liquides en même proportion de façon à constituer un bain identique à celui qui remplit le creuset, mais ne contenant pas d'argent.

La baguette de zinc amalgamé, couverte de papier comme il a été dit précédemment, est disposée dans la fourchette de nickel et immergée pendant 60 secondes dans le bain exempt d'argent. On la retire vivement en soulevant la fourchette et l'on pose le tout, sans perdre de temps, sur le creuset de platine.

Le dépôt d'argent commence aussitôt.

On abandonne 24 heures sans toucher à l'ensemble sous aucun prétexte.

Après ce temps, tout l'argent est déposé sous forme

---

dans un mélange de ces sels, cas qui se présente lorsque l'on veut doser le brome en présence de l'iode, la technique n'est guère changée.

Les sels insolubles étant à l'état pulvérulent et non fondus, on n'a qu'à provoquer leur dissolution par une agitation prolongée après l'addition de 9^{cm^3} de solution de cyanure de potassium. Le reste du procédé ne subit pas de modification.

d'un enduit blanc mat bien adhérent. On met fin à l'expérience.

La fourchette et la baguette de zinc sont enlevées, on décante le liquide dans un verre et l'on constate qu'une solution d'hydrogène sulfuré ne lui donne aucune coloration. On lave le creuset sans précaution au moyen d'un filet d'eau distillée fourni par un robinet, et, après l'avoir vidé, on dessèche le creuset en le chauffant modérément dans la flamme d'un bec Bunsen.

On pèse après refroidissement.

Avec de l'azotate d'argent très pur et bien desséché, j'ai eu les résultats suivants :

Prise d'essai.	Argent obtenu.	Argent à obtenir d'après la théorie.
$0^g,2054$.....	$0^g,1295$	$0^g,130$
$0^g,2148$.....	$0^g,135$	$0^g,136$

La technique pour le dosage de l'argent étant ainsi établie, j'ai tenu à faire quelques constatations physiques donnant des indications relatives sur la théorie de l'opération.

a. Si la baguette de zinc amalgamé est plongée dans le bain exempt d'argent comprenant :

2^{cm^3} d'eau;

9^{cm^3} de solution de cyanure de potassium pur à 100^g par litre;

5^{cm^3} de lessive de potasse à 36° B.;

2^{cm^3} d'ammoniaque à 22° B,

et si cette baguette est tenue suspendue dans ce liquide, non par la fourchette de nickel mais par un fil de cuivre ne reposant pas sur les bords du creuset et relié à un galvanomètre duquel part un autre fil de cuivre relié au creuset de platine, on observe l'existence d'un cou-

rant, mais on constate que ce courant a une faible intensité.

b. On peut déterminer l'intensité moyenne pendant le dépôt en pesant le dépôt d'argent produit en un temps déterminé, calculant la quantité déposée en 1 seconde et divisant le nombre ainsi obtenu par le poids d'argent que dépose 1 coulomb, $0^g,00111804$.

L'expérience a porté sur les 45 premières minutes du dépôt électrolytique fait dans les conditions normales du dosage, soit 2700 secondes. Le dépôt pesait $0^g,022$, ce qui donne pour l'intensité moyenne du courant pendant les 45 premières minutes du dépôt : 7 milliampères.

c. La surface couverte par le dépôt électrolytique dans le creuset de platine, pour les conditions normales du dosage, étant de 30^{cm^2} ou $0^{dm^2},30$, la densité de courant sur le creuset est de 23 milliampères par décimètre carré.

Dosage de l'or. — La technique pour le dosage de ce métal diffère à peine de celle qui a été indiquée pour le dosage de l'argent, ce qui se conçoit, puisque les deux métaux se conduisent de même au point de vue des dosages électrolytiques. La composition du bain est la même.

Si le sel d'or à doser est à l'état solide, on en pèse, dans le creuset de platine taré, une prise d'essai voisine de $0^g,200$, ou, plus exactement, une quantité susceptible de donner un peu plus de $0^g,100$ d'or métallique. On ajoute 2^{cm^3} d'eau pour dissoudre, puis, la dissolution étant effectuée, 9^{cm^3} de solution de cyanure de potassium à 100^g par litre, 5^{cm^3} de lessive de potasse à 36° B. et 2^{cm^3} d'ammoniaque à 22°. Après avoir rendu homogène en agitant avec une fine baguette de verre qu'on lave au dernier moment avec quelques gouttes d'eau,

on immerge la baguette de zinc amalgamé couverte de papier, mais sans la tremper au préalable dans un bain de même composition, exempt d'or.

Si le sel d'or est en solution relativement concentrée, on fait une prise d'essai en volumes. On prend donc 10^{cm^3} de la solution à doser ou encore 5^{cm^3} auxquels on ajoute dans le creuset 5^{cm^3} d'eau; on ajoute alors $0^g,900$ de cyanure de potassium solide pur pulvérisé, et, après dissolution de ce dernier, 5^{cm^3} de lessive de potasse à 36° B. et 2^{cm^3} d'ammoniaque à 22° B. On a ainsi une composition de bain absolument identique à celle que l'on avait dans le cas d'un sel d'or solide.

L'expérience est prolongée 24 heures.

Les lavages et la dessiccation se font suivant les mêmes règles que pour l'argent.

Le dépôt est très adhérent et d'une belle couleur, mais il y a lieu de faire remarquer que la quantité déposée pendant la première demi-heure de l'opération est très faible; il y a ensuite accélération.

Pour vérifier la méthode, j'ai employé une solution de chlorure d'or que j'avais faite sans perte au moyen d'un poids connu d'or pur.

10^{cm^3} de cette solution contenaient $0^g,120$ d'or.

J'ai constaté les résultats suivants :

Or obtenu.	Or à obtenir d'après la théorie.
g	g
0,118	0,120
0,118	0,120
0,1185	0,120

Le dépôt étant faible pendant les premiers temps de l'opération, il n'a pas semblé possible de faire de détermination d'intensité comme pour l'argent; mais il est manifeste que, la composition du bain étant la même,

cette intensité est pour l'ensemble des 24 heures, du même ordre que celle qui a été constatée dans le dosage de l'argent.

Dosage du mercure. — Ce dosage diffère des deux précédents en ce sens que le bain est une solution d'acide sulfurique. C'est donc l'acide sulfurique qui, par son action sur le zinc, est producteur du courant, tandis que dans les cas précédents, c'était la potasse.

Il peut paraître hasardeux de doser du mercure en introduisant dans la solution à doser une baguette de zinc amalgamée par le mercure. On peut en effet craindre que le mercure de l'amalgame ne soit transporté sur le creuset et n'augmente le poids du dépôt normal. Cet inconvénient ne saurait se produire comme je m'en suis assuré par l'expérience suivante :

Une baguette de zinc amalgamé couverte d'une chemise de papier à filtrer et répondant aux conditions qui ont été indiquées ci-dessus est placée sur la fourchette de nickel dans le creuset de platine exactement taré et rempli d'acide sulfurique à 100^g par litre. Après 24 heures, le creuset est lavé, pesé et séché.

Il a conservé exactement son poids; aucune trace de mercure ne s'est déposée sur sa surface.

La même expérience est faite après addition de 1^g d'iodure de potassium à l'acide sulfurique à 100^g par litre, le résultat est le même; aucune trace de mercure ne se dépose sur le creuset de platine.

Il n'y a pas non plus transport si le bain est chargé d'iode libre.

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucun inconvénient à employer une baguette de zinc amalgamé et ils signifient simplement que SO^4 ou I, qui sont transportés sur le zinc amalgamé, y attaquent le zinc à l'exclusion du mercure.

Ce point éclairci, j'ai observé que, de même que pour le dosage du mercure par le zinc en limaille, l'iodure mercurique se prêtait mieux au dosage que tout autre sel; j'ai donc été amené à transformer dans tous les cas le sel de mercure à doser en iodure mercurique. On y arrive en ajoutant à la prise d'essai $0^g,500$ d'iodure de potassium si le sel à doser est un sel mercurique, et, à la fois, $0^g,500$ d'iodure de potassium et $0^g,100$ d'iode si le sel est un sel mercureux.

La technique se résume ainsi :

Dans le creuset de platine bien poli et taré, on pèse une prise d'essai du sel de mercure voisine de $0^g,500$. On ajoute, si le sel est mercurique, $0^g,500$ d'iodure de potassium, et, s'il est mercureux, $0^g,500$ d'iodure de potassium et $0^g,100$ d'iode; on fait tomber sur ce mélange 5^{cm^3} de la solution d'acide sulfurique à 100^g par litre et l'on agite doucement pendant 5 minutes au moyen d'une baguette de verre pour faciliter l'action de l'iodure de potassium et de l'iode. Que le sel de mercure soit tout entier entré en solution ou non et que l'iode ait disparu ou non, on retire la baguette, on ajoute 10^{cm^3} de solution d'acide sulfurique à 100^g par litre; finalement, on immerge la baguette de zinc amalgamé couverte de papier comme il a été dit et l'on abandonne 24 heures.

Le mercure se dépose en nappe extrêmement brillante. Son lavage demande certaines précautions, puisque ce métal liquide est plus facile à entraîner qu'une couche adhérente d'or ou d'argent. Ce lavage peut être fait après l'enlèvement de la baguette de zinc, à la condition d'opérer rapidement. On soutire le liquide en aspirant au moyen d'une pipette fermée à sa partie inférieure, mais portant un petit trou latéral à 1^{mm} au-dessus de cette extrémité. On remplace à deux reprises le bain par de l'eau que l'on verse au moyen d'un verre, puis on

fait un lavage à l'alcool et un à l'éther, on sèche sur l'acide sulfurique et l'on pèse.

Le dépôt de mercure est beaucoup plus rapide que celui de l'argent ou de l'or. Terne d'abord et produit sans accompagnement d'aucune bulle gazeuse d'hydrogène, il devient subitement brillant comme un miroir. Ce changement se produit de 30 à 60 minutes après le commencement de l'opération, et, à partir de ce phénomène de l'éclair, on voit apparaître des bulles d'hydrogène sur le mercure déposé (1).

Les résultats obtenus sont bons; ils pèchent très légèrement par défaut, comme ceux qui ont été cités à propos du dosage de l'argent et de l'or.

Ainsi, j'ai obtenu :

	Mercure pour 100	
	trouvé.	d'après la théorie.
Chlorure mercurique pur.	73,65	73,80
Bromure mercurique pur.	55,39	55,55
Iodure mercurique pur...	43,77	44,05
Oxyde mercurique rouge..	92,52	92,59

C'est surtout à propos de ce dosage du mercure que des constatations physiques ont été faites.

a. En employant le dispositif décrit pour le même cas au dosage de l'argent et comportant un galvanomètre, on constate que l'immersion de la baguette de zinc amalgamé dans le creuset garni de solution d'acide

(1) La présence de ces bulles, après le dépôt du mercure des sels dissous aussi bien que la transformation en mercure des sels insolubles placés au fond du creuset, avec apparition de bulles d'hydrogène après disparition du sel, semble pouvoir s'interpréter en admettant que le dépôt du mercure est dû à une action secondaire, c'est-à-dire à l'action de l'hydrogène sur le sel de mercure dissous ou non dissous au voisinage immédiat de la paroi du creuset.

sulfurique à 100^g par litre produit un courant électrique puissant.

b. Si l'on pèse le dépôt de mercure produit pendant les 45 premières minutes d'un dosage fait dans les conditions normales, et, si, après avoir calculé la quantité de mercure déposée en 1 seconde, on détermine l'intensité moyenne pour cette période en divisant le nombre obtenu par le poids de mercure (mercurique) déposé par 1 coulomb, $0^g,001037$, on trouve dans les expériences successives des nombres assez rapprochés.

En prenant la moyenne de trois expériences, j'ai trouvé que l'intensité est de 33 milliampères.

c. La surface du dépôt de mercure étant de 30^{cm^2} ou $0^{dm^2},3$, la densité de courant sur le creuset de platine est de 110 milliampères par décimètre carré.

d. Enfin, j'ai pu constater, avec la plus grande facilité que, dans le dosage, la dissolution du zinc et le dépôt du mercure se font suivant les lois de Faraday, c'est-à-dire que, les deux métaux étant diatomiques, pour 1 atome de zinc dissous il se dépose 1 atome de mercure.

Ici, l'expérience a été conduite dans des conditions légèrement différentes de celles du dosage, en ce sens que le zinc n'était pas amalgamé et que la quantité de sel du mercure introduite dans le creuset était forte, de façon à obtenir de bonnes pesées.

J'ai introduit dans le creuset de platine taré 3^g d'iodure mercurique pulvérisé et 3^g d'iodure de potassium et ai ajouté 10^{cm^3} d'acide sulfurique à 100^g par litre. Après avoir agité pour dissoudre, j'ai introduit dans la solution une lame de zinc du commerce non amalgamée ayant la forme d'une bêche, c'est-à-dire composée d'une partie large de 1^{cm} et haute de 2^{cm} et d'une queue légèrement recourbée en crochet. Cette lame, tarée avec précision,

était suspendue par le crochet à un gros fil de nickel disposé sur le creuset.

J'ai mis fin à l'opération après 1 heure. Le mercure déposé a été lavé, séché et pesé. D'autre part, la lame de zinc, après avoir été essorée, a été introduite dans un tube à essai et chauffée fortement pour volatiliser le mercure qu'elle avait pu fixer. Elle a été ensuite pesée.

Dans l'expérience, le zinc n'avait pas fixé de mercure.

Le poids du mercure déposé sur le creuset était $1^{g},160$.

Le poids du zinc disparu était $0^{g},364$.

D'où

$$\frac{Hg}{Zn} = \frac{1.160}{0,364} = \frac{207,1}{65} = \frac{1^{at},035}{1^{at}}.$$

Une seconde expérience a été faite sans addition d'iodure de potassium, c'est-à-dire sur de l'iodure mercurique indissous. Elle a été prolongée 1 heure. A ce moment, le sel solide avait disparu, mais il en restait abondamment en solution grâce à l'acide iodhydrique formé.

Le zinc avait fixé $0^{g},005$ de mercure.

Le poids du mercure déposé sur le platine était $1^{g},217$.

Le poids du zinc disparu était $0^{g},403$.

D'où

$$\frac{Hg}{Zn} = \frac{1,217}{0,403} = \frac{196,2}{65} = \frac{0^{at},981}{1^{at}}.$$

La moyenne des deux déterminations donne

$$\frac{Hg}{Zn} = \frac{1^{at},008}{1^{at}}.$$

Le dépôt métallique et l'usure du zinc obéissent donc aux lois de Faraday, ce qui confirme que le dépôt du métal à doser est dû au courant intérieur de la petite pile constituée par le creuset de platine et la baguette de zinc.

ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS DANS LA SÉRIE DU CAMPHÈNE;

PAR M. G. LANGLOIS.

INTRODUCTION.

Modes de préparation du camphène.

Le camphène est répandu dans beaucoup d'essences naturelles. C'est le seul terpène cristallisé, actuellement connu. On le trouve dans les essences de térébenthine française et américaine, dans l'essence de citronnelle, dans l'huile de camphre, l'essence de pin de Sibérie, l'essence de néroli, le petit grain de Paraguay, l'essence d'eucalyptus, l'essence de romarin, etc. Il affecte les diverses formes optiques.

Le camphène synthétique a été découvert par Marcellin Berthelot en traitant en tube scellé, le chlorhydrate de pinène par la potasse alcoolique (1). Wallach l'a obtenu par chauffe du chlorhydrate de pinène avec de l'acétate de soude anhydre en solution acétique, à haute température (2). Brühl, dans des conditions presque identiques, mais en présence de soude et d'alcool (3), Marsh et Stockdale, ont distillé le chlorhydrate de pinène sur de la soude (4). Reychler a employé comme déchlorhydratant le phénolate de potassium (5).

On peut encore préparer le camphène par isomérisation du pinène (6) :

(1) BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. XLVII, 1859, p. 266.
(2) WALLACH, *Ann. der Chemie*, t. 239, p. 6.
(3) BRÜHL, *Berichte*, t. XXV, p. 147.
(4) MARSH et STOCKDALE, *Chem. Soc.*, t. LVII, p. 961.
(5) REYCHLER, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 371.
(6) ARMSTRONG et TILDEN, *Berichte*, t. XII, p. 1753.

1° Par déshydratation de l'isobornéol (Bertram et Wahlbaum [1]);

2° Par déshydratation du bornéol (Konowalow) [2];

3° Par chauffe de la bornylamine avec de l'anhydride acétique (Wallach et Griepenkerl) [3].

Selon qu'on a fait le chlorhydrate avec du pinène gauche, droit ou racémique, le camphène qui en est dérivé est gauche, droit ou racémique.

TRAVAUX ANALYTIQUES.

Le chimiste Wagner [4] a donné la formule développée du camphène, qui est aujourd'hui acceptée par tous les spécialistes de la chimie des composés terpéniques. Il a obtenu, par oxydation ménagée au permanganate de potasse, une série de composés oxygénés parmi lesquels il convient de citer d'abord le camphène-glycol. Ce corps constitue le produit normal d'hydroxylation sur la liaison double. Wagner a obtenu aussi un acide-alcool possédant un carboxyle à la place du CH^2OH, deuxième stade de l'oxydation. Cet acide oxycamphénylanique, soumis à l'oxydation permanganatique acide, s'est dégradé en camphénylone. La même camphénylone s'obtient directement du camphène par oxydation au permanganate seul, ou au permanganate en solution acétique, ou par traitement de l'Ω-nitrocamphène à la potasse alcoolique [5].

---

(1) Bertram et Walbaum, *Journal für prakti. Chem.*, 2e série, t. XLIX, p. 8.

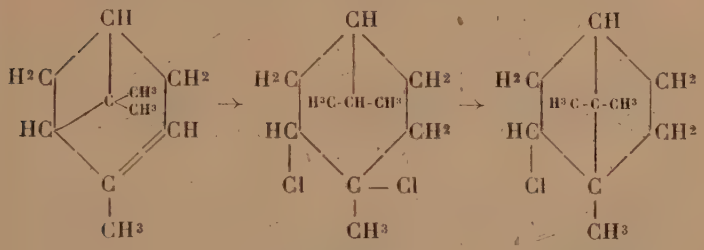
(2) Konowalow, *Journal Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXII, p. 76.

(3) Wallach et Griepenkerl, *Ann. der Chem.*, t. 269, p. 349.

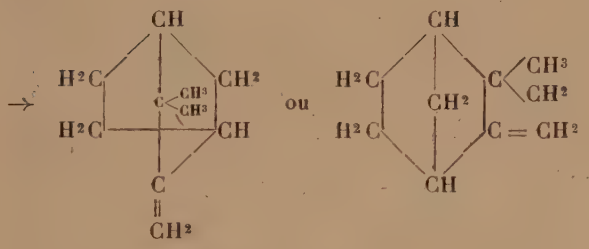
(4) Wagner, *Sur l'oxydation du camphène* (*Berichte*, t. XXIII, p. 2311, et *Journal Soc. phys.-chim. russe*, t. XXVIII, p. 64; t. XXIX, p. 194; t. XXXI, p. 680). — Wagner, Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, p. 1032. — Wagner et Mayewski, *Journal Soc. phys.-chim. russe*, t. XXVIII, p. 73; t. XXIX, p. 124.

(5) Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, 1898, p. 1498. — Bouveault et Blanc, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, p. 93. — Blaise et Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 164.

Écrivons la formule du pinène et les réactions qui conduisent au camphène (formules Wagner) :

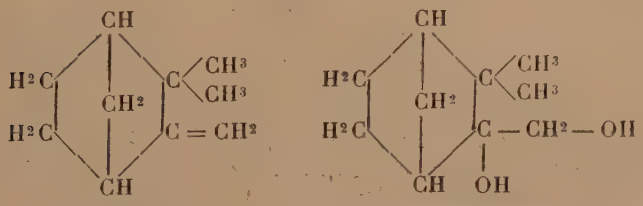


Pinène $C^{10}H^{16}$. — Intermédiaire hypothétique $C^{10}H^{16}, HCl$. — Chlorhydrate de pinène $C^{10}H^{16}HCl + HCl$.

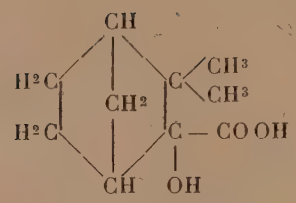


Camphène $C^{10}H^{16}$.

Voici les produits normaux de l'oxydation :

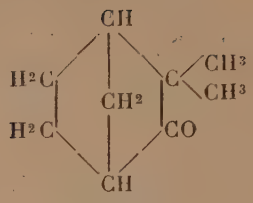


Camphène $C^{10}H^{16}$. — Camphène-glycol $C^{10}H^{16}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$



Acide oxycamphénylanique

$C^{10}H^{16}O^3$ ou $C^9H^{14}\begin{cases}OH\\CO\,OH\end{cases}$

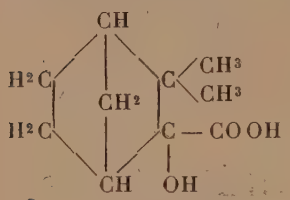


Camphénylone

$C^9H^{14}O$.

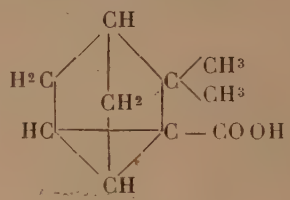
Par oxydation nitrique, on obtient un acide à trois cycles qu'on peut considérer comme le produit de déshydratation de l'acide oxycamphénylanique, c'est l'acide déhydrocamphénylanique ou tricyclénique (1).

On a isolé, à côté de cet acide, l'acide cétopinique, l'acide carboxylapocamphorique et l'acide apocamphorique (2). Remarquons que tous ces produits sont anormaux et résultent de transpositions. Voici leur filiation :



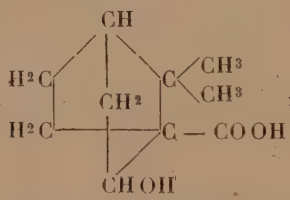
Acide oxycamphénilanique.

$-H^2O \rightarrow$



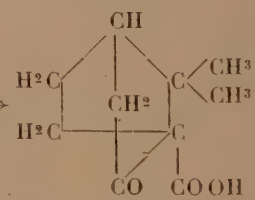
Acide tricyclénique.

$+H^2O \rightarrow$



Acide oxyapocamphane carbonique intermédiaire.

$\rightarrow$

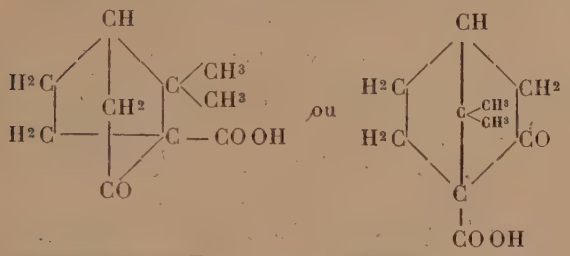


Acide cétopinique.

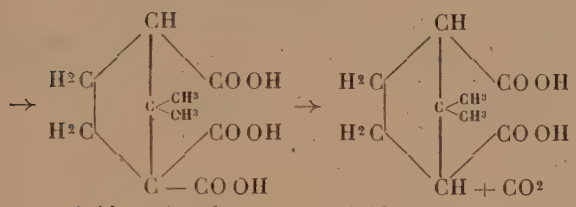
---

(1) Wagner, *Centralblatt*, t. I, 1897, p. 1056.

(2) Armstrong, *Chem. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1397. — Gilles et Reurick, *Centralblatt*, t. I, 1897, p. 816; t. II, p. 550. — Bredt et May, *Rapports du camphène et de l'acide apocamphorique* (*Thèse*, 1910). — Komppa, *Berichte*, t. XLI, 1908, p. 2747; *Liebig's Annalen*, t. 366, 1909, p. 71; *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 1536.



Acide cétopinique.



Acide carboxylapocamphorique. Acide apocamphorique.

Nous n'avons pas encore parlé dans cette étude historique, des doutes émis pendant longtemps au sujet de l'homogénéité du camphène.

Deux élèves de Wagner, Moycho et Zienkowski, ont été les protagonistes de cette hypothèse, à savoir que le camphène était un mélange de plusieurs hydrocarbures. Ils se fondaient sur les variations de ses propriétés physiques, selon l'origine et surtout sur la découverte parmi les produits de la dégradation par oxydation permanganatique du camphène d'un acide bibasique nouveau, l'acide camphène-camphorique $C^{10}H^{16}O^4$. Cet acide ne pouvant se dériver du camphène-glycol provenait, d'après eux, d'un isocamphène contenu dans le camphène brut [1].

Cette notion de non-homogénéité a pesé de longues années sur cette partie de la science et a causé nombre de travaux analytiques que nous allons brièvement parcourir.

Semmler a étudié l'action de l'ozone sur le camphène

---

[1] Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 1032, et *Liebig's Annalen*, t. 314, p. 17.

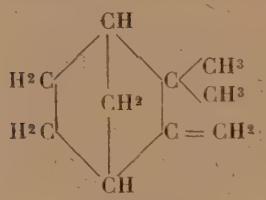
technique. Il a obtenu un ozonide unique $C^{10}H^{16}O^3$ qui s'est décomposé en deux sens, donnant :

1° A la fois, de la camphénylone et un oxyacide $C^9H^{16}O^3$ (acide δ-oxycamphénylonique) se lactonisant facilement;

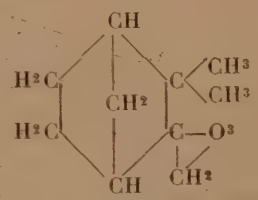
2° Des acides $C^9H^{14}O^2$ qui sont monocycliques non saturés, ou bicycliques et saturés.

L'auteur conclut à l'absence dans le camphène brut, d'isocamphène à liaison double, placée dans le noyau; cet isocamphène aurait donné un autre ozonide dont la décomposition eût conduit à une dialdéhyde. Or il n'y avait pas de dialdéhyde dans les produits de la dégradation [1].

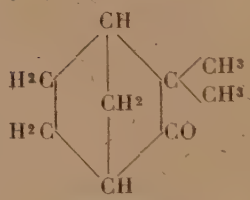
Formules des dérivations réalisées :



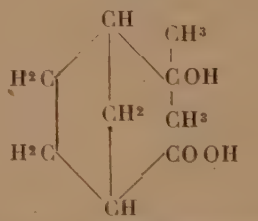
Camphène.



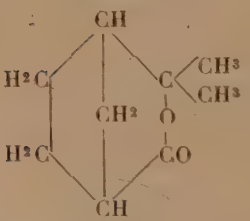
Ozonide.



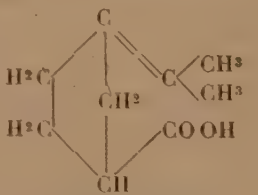
Camphénylone.



Acide δ-oxycamphénylonique.



Lactone.

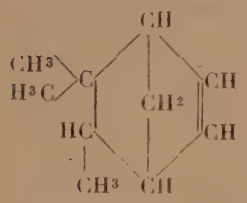


Acide non saturé.

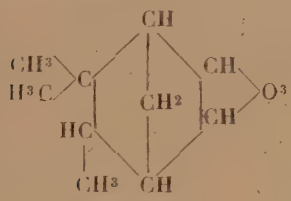
---

[1] F.-W. Semmler, *Berichte*, t. XLII, 1909, p. 246.

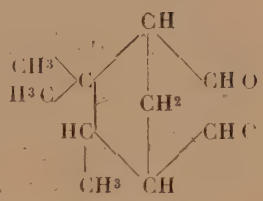
Hypothèse non fondée :



Camphène-isomère.



Ozonide.



Dialdéhyde.

Harries et Palmen (1) ont repris les essais d'ozonisation sur du camphène inactif, *aussi pur que possible* qui fondait à 48°-49° et bouillait de 158° à 159° sous 760^{mm}. Ils ont aussi détruit l'ozonide par une autre méthode

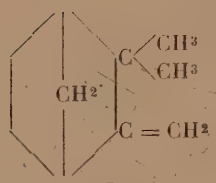
Ils ont obtenu principalement de la camphénylone et la lactone de l'acide δ-oxycamphénylonique de Semmler qui s'est montrée identique avec la diméthylnorcampholide obtenue synthétiquement par Komppa et Hintikka (2). Harries et Palmen admettent la préformation d'un peroxyde de camphénylone comme premier stade de la décomposition de l'ozonide. Ce peroxyde s'isomériserait en diméthylnorcampholide. L'acide δ-oxycamphénylonique n'est que le troisième stade de la décomposition. Les auteurs ont aussi caractérisé de l'aldéhyde formique. La constitution du camphène s'exprime donc d'après

(1) Harries et Palmen, *Sur l'oxydation du camphène par l'ozone*, (*Berichte*, t. XLIII, II, 1910, p. 1432).

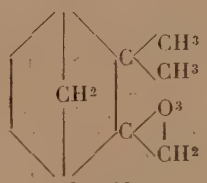
(2) Komppa et Hintikka, *Synthèse de la diméthylnorcampholide*, (*Berichte*, t. XLII, I, 1909, p. 898).

ces résultats par la formule I. Sa formation à partir du chlorure de bornyle II s'exprime, d'après les auteurs, par une transformation pinacolique, c'est-à-dire que le chlore et le groupe $-CH^2-CH^2-R$ échangent leurs places.

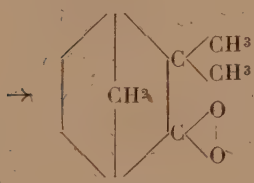
Formules des dérivations.



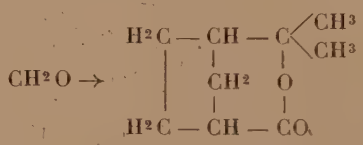
I.
Camphène.



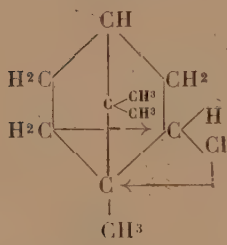
Ozonide.



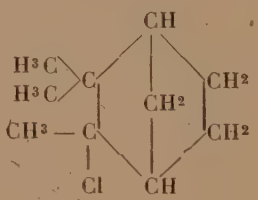
Peroxyde
de camphénylone.

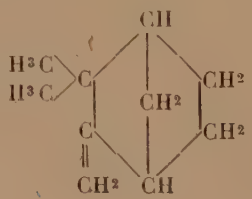


Diméthylnorcampholide.



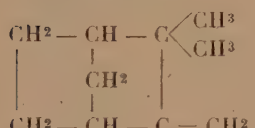
II.
Chlorure de bornyle.



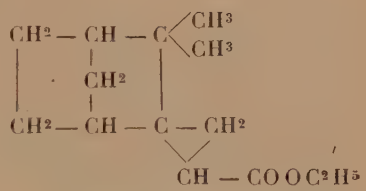


K. von Auwers a cherché à résoudre le problème par voie spectrochimique; ses mesures l'ont conduit à la certitude que le camphène ne pouvait être saturé, qu'il était éthylénique et que cette double liaison était semi-cyclique [1].

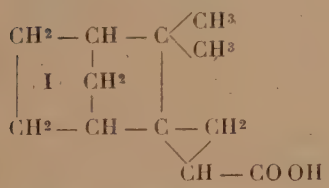
Büchner et Weigand ont résolu la question de très élégante manière par la voie chimique. Ils ont condensé le camphène avec le diazoacétate d'éthyle en présence de poudre de cuivre, selon les données de Loose [2]. La condensation a lieu avec dégagement d'azote. Ils nomment le produit 2.2-diméthylnorcamphane-3-spiro-cyclopropane-carbonate d'éthyle. Un camphène à liaison semi-cyclique devait donner cet éther spirane carbonique, d'où l'acide correspondant, et par oxydation profonde, l'acide 1.1.2-cyclopropane-tricarbonique.



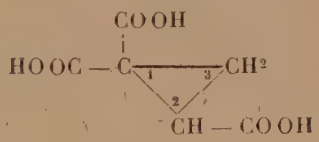
Camphène semi-cyclique.



Produit de condensation.



Acide spirane carbonique.



1.1.2-cyclopropane-tricarbonique.

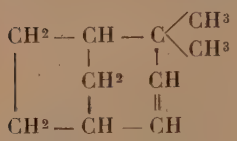
Dans le cas d'une double liaison endocyclique, on devait obtenir un système tricyclique qui, par oxydation

---

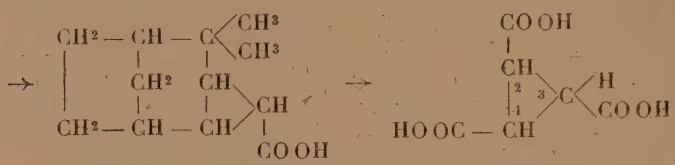
[1] K. von Auwers, *Recherches spectrochimiques*, 1911, A. 387, p. 248-251.

[2] Loose, *J. pr. Chem.*, 2e série, t. LXXIX, 1909.

profonde au permanganate, donnerait un acide 1.2.3-cyclopropane-carbonique. Un noyau camphénique n'eût donné aucune condensation.



Camphène endocyclique.



Produit hypothétique de condensation. 1.2.3-cyclopropane carbonique.

L'expérience a pleinement réussi dans le sens de la liaison semi-cyclique [1]. L'acide de la condensation était uniquement l'acide I et l'oxydation profonde donnait bien l'acide 1.1.2-cyclopropane-tricarbonique, ce dernier facile à caractériser d'abord comme dérivé malonique par perte de CO^2 lorsqu'on le chauffe au-dessus du point de fusion, puis par transformation en l'anhydride bien cristallisé de l'acide 1.2-cyclopropane-dicarbonique, de formule brute $C^5 H^4 O^3$ et de P. F. = 58°-59°.

TRANSPOSITIONS.

Abordons maintenant l'étude de l'oxydation du camphène à l'état de camphre au moyen de l'acide chromique, ou du mélange bichromate de soude et acide sulfurique. La première de ces réactions est due à Berthelot, mais il devançait son époque et ne pouvait imaginer que la seule

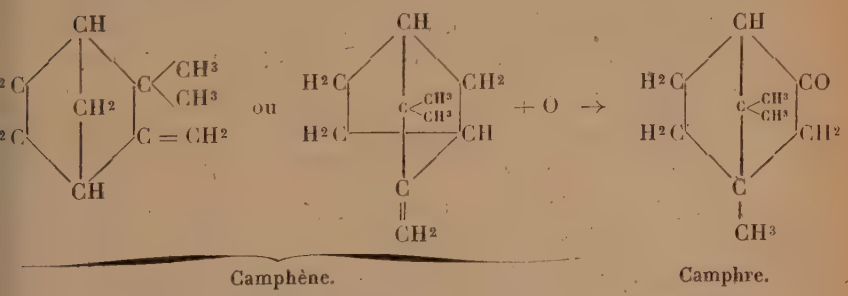
---

[1] Richard Büchner et W. Weigand, *Sur la constitution du camphène* (*Berichte*, t. XLVI, I, 1913, p. 759).

fixation d'oxygène fût liée à un profond changement atomique. Ce sont les travaux de Haller, de F. Tiemann, de Bouveault, de Blaise, de Blanc [1], de Noyes, de Bredt de Komppa, etc., qui ont établi la formule définitive du camphre et de son dérivé caractéristique, l'acide camphorique. Blanc [2] a fait ressortir dans une conférence faite en 1909 à la Société chimique de Paris l'abondance des difficultés dans ces sortes de travaux. Nous n'insisterons pas sur les preuves de la structure du camphre, nous l'admettrons sans discussion, nos recherches ayant exclusivement porté sur la constitution du camphène. Mais le camphre étant issu du camphène, nous allons indiquer le sens de cette transformation. Le résultat brut est, avons-nous dit, une addition d'oxygène, ce qu'on exprime par l'équation

$$\underset{\text{Camphène.}}{C^{10}H^{16}} + O = \underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O}.$$

Cette addition est accompagnée d'un bouleversement atomique : il y a transposition. L'acide camphorique, dérivé normal du camphre, ne peut en effet être obtenu d'aucune façon à partir du camphène. Cette transposition peut s'écrire :

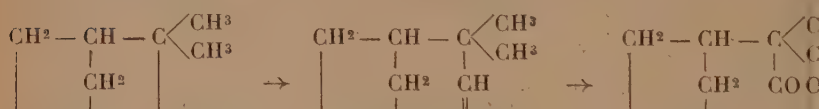


[1] Blanc, *Thèse*, Paris, 1899.

[2] Blanc, *Bull. Soc. chim.*, t. VI, 1909, p. I-XVIII. Conférence sur le camphre.

Il y a fixation d'oxygène et migration d'hydrogène. Cette transposition n'est pas la seule que peut engendrer l'oxydation. A côté des produits normaux : acide oxycamphénylanique, camphène-glycol, camphénylone, l'oxydation permanganique en milieu fortement alcalin [1] conduit principalement à un acide bibasique, l'acide camphène-camphorique de Moycho et Zienkowski dont nous avons eu l'occasion de dire quelques mots. C'est la formation de cet acide bibasique en C^{10} qui a fait hésiter si longtemps pour l'adoption de la formule semi-cyclique du camphène. Il paraissait bien impossible de dériver de ce camphène un acide de même richesse en carbone et bibasique, la liaison éthylénique ne pouvant se rompre que pour laisser un noyau en C^9. La synthèse réalisée par Lipp [2] de l'acide camphène-camphorique a montré que ce produit dérivait bien d'un camphène à liaison double endocyclique, différent de celui qui conduit à la camphénylone.

L'homogénéité du camphène initial ayant été démontrée, on a dû admettre nécessairement que l'oxydation permanganique dans les conditions spéciales de forte basicité où on la conduisait provoquait l'isomérisation du camphène semi-cyclique en camphène endocyclique. *Nous avons ici un des rares exemples d'une oxydation permanganique altérant la structure d'un corps*, et donnant des produits de dégradation qui ne lui correspondent pas.



Camphène semi-cyclique. Camphène endocyclique. Acide camphène-camphori

(1) O. Aschan, *Oxydation du camphène* (*Annalen*, t. 375, 1910, p. 336).

(2) P. Lipp, *Berichte*, 1914, p. 871.

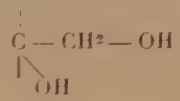
Nous avons déjà parlé d'un troisième exemple d'oxydation transposante par action de l'acide nitrique et conduisant aux acides tricyclénique, cétopinique, carboxylapocamphorique et apocamphorique.

Un quatrième exemple de transposition, beaucoup moins profonde, en chaîne latérale, c'est le passage du camphène à l'aldéhyde camphénylanique. Le noyau fondamental reste inaltéré, la liaison double étant seule détruite par une hydrogénation détournée. L'aldéhyde camphénylanique, isomère du camphre, a pour formule brute $C^{10}H^{16}O$; elle fut découverte par le chimiste français Etard [1] par l'action du chlorure de chromyle sur le camphène. Bredt [2] et Jagelki [3], Moycho et Zienkowski [4] en firent l'étude, et Lipp la dériva soit libre, soit à l'état d'aldoxime de l'Ω-nitrocamphène et l'obtint aussi par oxydation normale de l'isocamphane au permanganate en solution acétique, associée à l'acide correspondant [5].

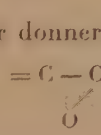
L'aldéhyde camphénylanique s'obtient à partir du camphène par des réactions qui réalisent le passage de

$$C = CH^2 \quad \text{en} \quad CH - CHO.$$

On peut partir du camphène-glycol



qui se déshydrate pour donner un oxyde instable



---

(1) Etard, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXVI, 1893, p. 434.

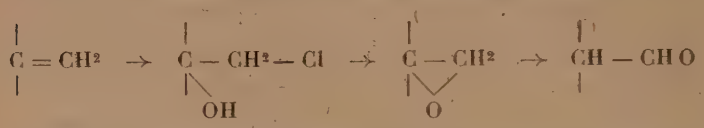
(2) Bredt, *Chem. Zeitung*, t. XX, 1896, p. 843, et *Annalen*, t. 310, 1899, p. 12.

(3) Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, 1899, p. 1498.

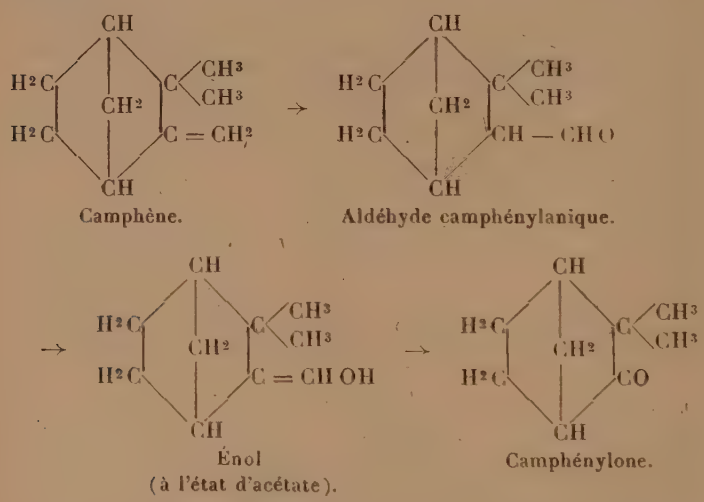
(4) Moycho et Zienkowski, *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 1032.

(5) Lipp, *Annalen*, t. 382, p. 265, et *Centralblatt*, t. II, 1911, p. 871.

lequel se transpose en aldéhyde par migration d'hydrogène (CH — CHO) Moycho et Zienkowski, (*loc. cit.*). La même transposition a été réalisée par Henderson, Heilbronn et How [1] par action de l'acide hypochloreux, suivie d'une élimination d'acide chlorhydrique.



Si l'on hydrogène préalablement le camphène à l'état d'isocamphane, le passage à l'aldéhyde camphénylanique devient normal par oxydation (Lipp, *loc. cit.*). L'aldéhyde camphénylanique a été dégradée par Semmler par énolisation suivie d'oxydation par l'ozone [2]. On obtient ainsi la camphénylone, ce qui détermine la constitution admise.

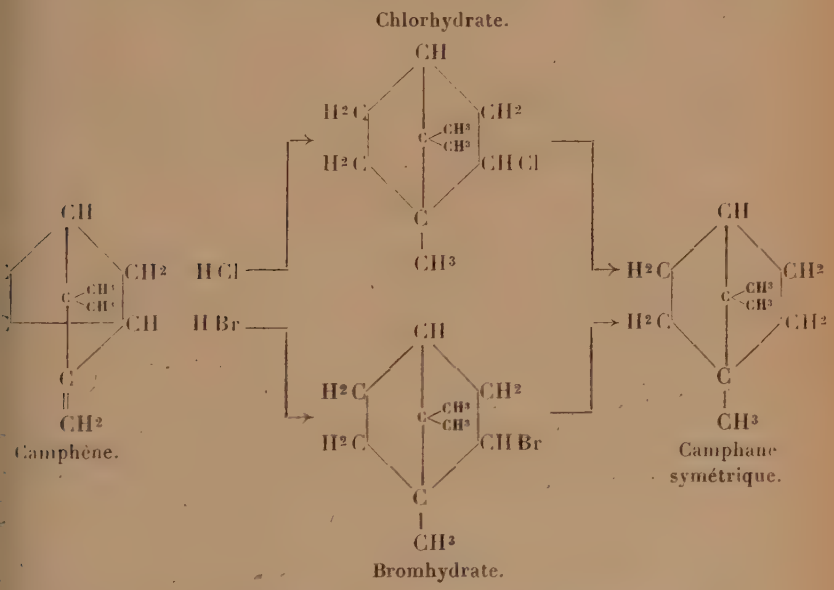


---

[1] Henderson, Heilbronn et How, *Chem. Soc.*, t. CV, 5, 1914, p. 1367-1372.

[2] Semmler, *Berichte*, t. XLII, 1909, p. 962.

Toutes les transpositions que nous avons jusqu'à présent passées en revue étaient produites par oxydation ou par l'intermédiaire des produits de l'oxydation du camphène. Mais il est d'autres moyens de produire la transposition camphène-camphre, c'est ce que l'étude de l'action des acides sur le camphène a montré. Les hydracides HCl HBr donnent avec le camphène des composés d'addition qui sont des dérivés de transposition. Par hydrogénation au sodium et à l'alcool absolu, ils se transforment en camphane inactif symétrique de P. F. = 152° (1). Cette transposition s'écrit :

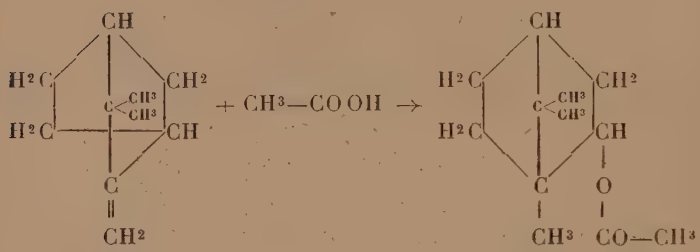


De même l'acide acétique (2) et (3) l'acide formique (4),

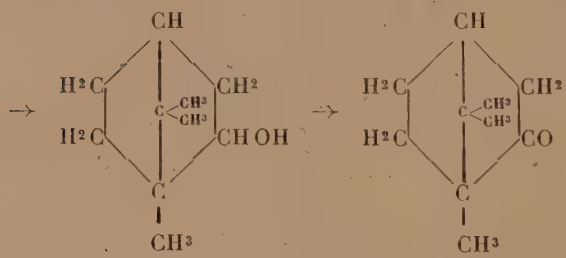
(1) Semmler, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 777 et 3424.
(2) Bertran et Wahlbaum, *Journal für praktische Chem.*, t. II, p. 49, D. R. P., 67235.
(3) Kondakow, *Journal für pratkische Chem.*, t. II, p. 65 et 223.
(4) Semmler et Meyer, *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 2012.

l'acide nitrique fumant [1] conduisent à des éthers d'un alcool de transposition : l'isobornéol. L'acide nitreux s'additionne aussi, mais il fonctionne surtout comme substituant du groupe NO^2, l'hydrogène substitué étant brûlé d'autre part [2]. La saponification des éthers oxygénés, à l'exception du nitrate de Bouveault que les alcalis scindent en acide nitrique et carbure, fournit l'isobornéol. On peut, par réduction à l'amalgame d'aluminium, transformer le nitrate en isobornéol.

Formules des dérivations.



Camphène. Acétate d'isobornyle.

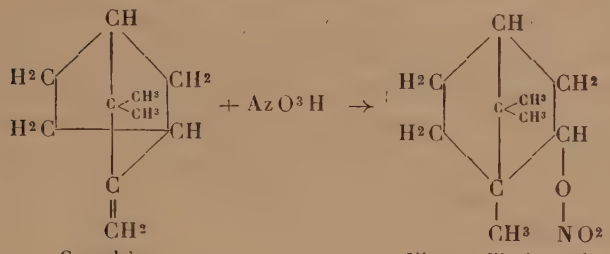


Isobornéol. Camphre.

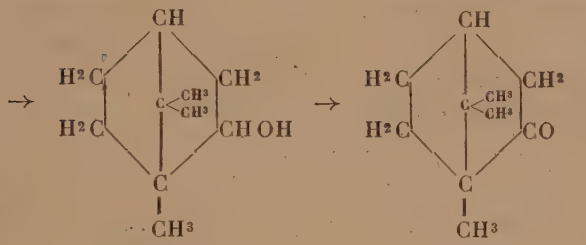
---

[1] Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, 1900, p. 535.

[2] Jagelki, *Berichte*, t. XXXII, p. 1498. — Blaise et Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1900, p. 164 et suiv. — Lipp, *Annalen*, t. 399, 1913, p. 241; t. 402, 1914, p. 343.



Camphène. Nitrate d'isobornyle.



Isobornéol. Camphre.

HYDROGÉNATION.

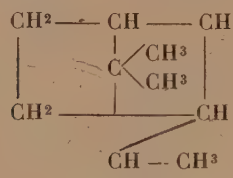
L'hydrogénation du camphène a été tentée par plusieurs auteurs. Sabatier et Senderens (1) l'ont réduit par distillation sur le nickel en milieu d'hydrogène. Le carbure $C^{10}H^{18}$ de $PE_n = 164^o$-165° qu'ils ont obtenu n'était pas solide ; il est à craindre qu'il y ait eu isomération. Zelinski (2) obtint par réduction du camphène en présence de nickel, un camphane solide de P. F. $= 60^o$-61° qui constitue vraisemblablement l'isocamphane.

P. Lipp a repris l'hydrogénation avec beaucoup de minutie, cherchant à éviter toute cause de perturbation atomique (3). Il s'est placé dans des conditions de température auxquelles ne s'altère pas le camphène [(conditions d'altération définies par Wallach dans *Terpene und*

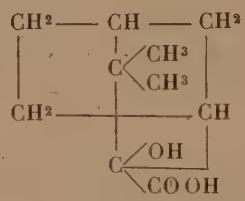
(1) Sabatier et Senderens, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXII, p. 1254.
(2) Zelinski, *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXVI, p. 768.
(3) P. Lipp, *loc. cit.*

Campher (Leipzig, 1909, p. 568),] c'est-à-dire en dessous de 250°-270°. Lipp réduit à 190°-200°. Il obtient un camphane semi-solide, la partie solide en quantité prépondérante de P. F. = 61° à 67°, selon les échantillons du camphène initial. Comme dans la méthode de Sabatier, tout danger de transposition n'est pas écarté, on réduit aussi par la méthode de Fokin [1]. On obtient dans certains cas du camphane actif, ce qui montre que l'asymétrie de la molécule est conservée. Parmi les produits d'oxydation de l'isocamphane, citons l'aldéhyde camphénylanique, l'acide camphénylanique (MnO^4K en solution acétique). L'acide azotique conduit à des produits neutres et acides.

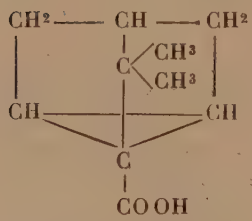
Citons, parmi les premiers, la nitrite de camphényle, le nitrosite, la camphénylone. Parmi les produits acides, on obtient un acide à trois carboxyles très intéressant comme produit de rupture de deux cycles; l'*acide isocamphoronique*, non transposé, et l'acide carboxylapocamphorique transposé :



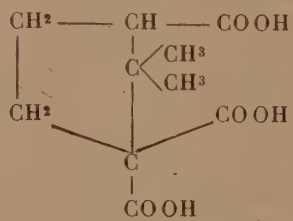
Isocamphane.



Acide oxycamphénylanique.



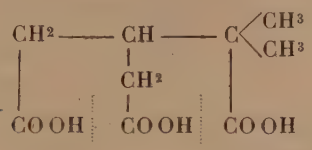
Acide tricyclénique.



Acide carboxylapocamphorique.

---

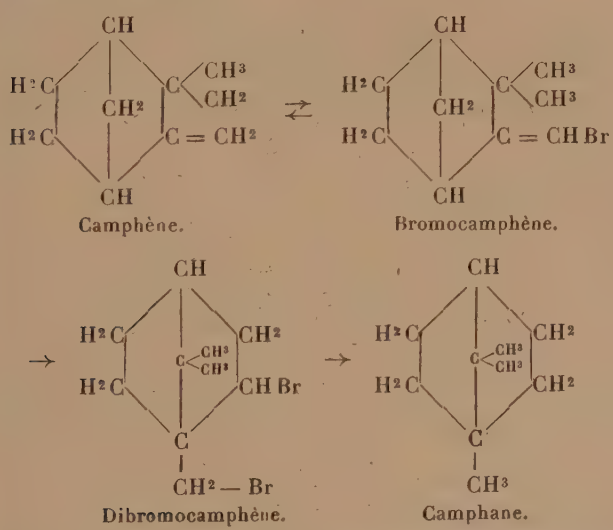
[1] Fokin, *Journ. Soc. phys.-chim. russe*, t. XXXIX, p. 607, et *Centralblatt*, t. II, 1907, p. 1324.



Acide isocamphoronique.

HALOGÉNATION.

L'halogénation du camphène a été étudiée par Semmler [1] qui a montré que le brome jouait d'abord le rôle de substituant, avec mise en liberté d'HBr. Le monobromocamphène a conservé le type initial; il donne en effet du camphène par réduction. Le dibromocamphène est au contraire un bromhydrate de bromocamphène, du type transposé qui se réduit par l'hydrogène à l'état de camphane symétrique :



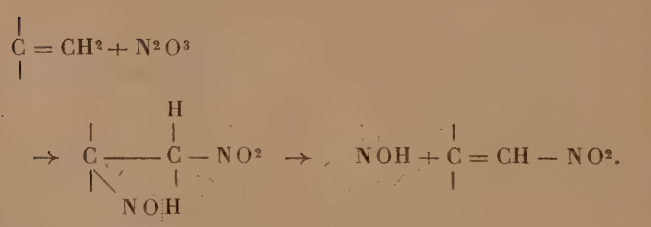
[1] SEMMLER, *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 3425; t. XXXV, 1902, p. 1021.

Les formules que nous donnons ici n'étaient pas établies avec certitude. *Voir* en effet l'Ouvrage de SEMMLER, *Die ætherischen Œle*, paru en 1906. Quant à la chloruration du camphène, elle avait donné à Semmler (*loc. cit.*) surtout un trichlorocamphène.

NITROSATION.

Nous pouvons rapprocher de l'action du brome sur le camphène, celle de Az^2O^3 qui conduisit Jagelki [1], Blaise et Blanc [2] et enfin Lipp [3] à l'obtention d'un dérivé nitré de substitution.

Ce dernier auteur a démontré la véritable nature de ce composé. La liaison double semi-cyclique du camphène ne se sature pas facilement et les éléments de Az^2O^3 ne s'y fixent probablement qu'à très basse température pour donner un nitrosite instable qui perd immédiatement le substituant tertiaire s'éliminant à l'état de Az OH avec 1 atome d'hydrogène emprunté au CH^2 primitif.



La liaison double se trouve régénérée avec substitution

---

(1) JAGELKI, *loc. cit.*

(2) BLAISE et BLANC, *loc. cit.*

(3) LIPP, *Centralblatt*, t. II, 1913, p. 1973; t. I, 1914, p. 879, et *Annalen*, t. 399, 1913, p. 241-260; t. 402, 1914, p. 343-364.

seulement latérale. L'ammoniaque alcoolique scinde le nitrocamphène en camphénylone et $CH^3 — NO^2$, l'azote est donc lié directement au carbone. C'est un vrai dérivé nitré. Par réduction alcaline et acide, il donne de l'aldéhyde camphénylànique et $N H^3$, l'amalgame d'aluminium donne la camphénylaldoxime. Le deuxième produit de la nitrosation a pour formule $C^{10} H^{16} N^2 O^5$, c'est un produit dinitré de transposition. C'est le 2-oxy-ωω-dinitrocamphane. La présence du groupe $\overset{|}{\underset{|}{C}}H\,OH$ est démontrée par oxydation en milieu alcalin à l'état d'acide cétopinique. Ce dernier corps peut s'obtenir par action de $NO^3 H$ sur le nitrocamphène. La présence de l'acide cétopinique parmi les produits d'oxydation du camphène par $NO^3 H$ est expliquée par ces résultats expérimentaux. *Voir* Komppa (1).

Le nitrocamphène se transpose par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique. Cette transposition est de nature particulière parce que le substituant monovalent NO^2 est lui-même instable et concourt à la transposition de l'édifice auquel il est attaché par sa tendance à former NOH bivalent. Si l'on chauffe du nitrocamphène avec de l'acide sulfurique dilué, on obtient de l'acide tricyclène carbonique (2). C'est là un résultat final, Lipp est arrivé à élucider cette réaction compliquée. Il fait réagir de l'acide sulfurique concentré à froid sur le nitrocamphène. Il obtient un éther sufurique neutre. Cet éther sulfurique s'hydrolyse en acide hydroxamique, lequel, d'une part, se transforme facilement par action de $SO^4 H^2$

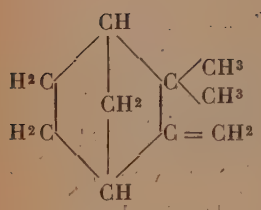
---

(1) Komppa, *Berichte*, t. XLIV, p. 863; *Centralblatt*, t. I, 1911, p. 1512.

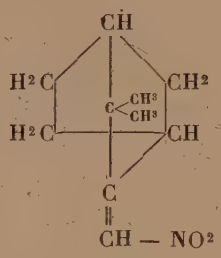
(2) Bredt et May, *Chem. Zeitung*, 1909, p. 1265, et *Centralblatt*, t. I, 1910, p. 440.

en sulfate d'hydroxylamine et acide tricyclénique, et, d'autre part, sous l'action de $NO^2Na + HCl$, en acide 2-oxyapocamphane carbonique et acide cétopinique. Voici les diverses phases de ces intéressantes transpositions :

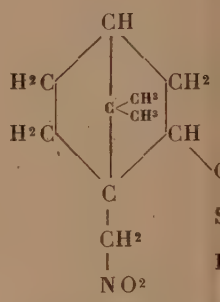
Transpositions provoquées par SO^4H^2.



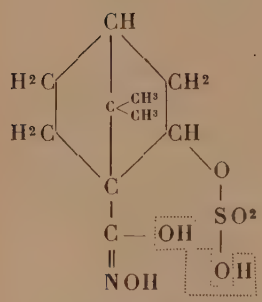
Camphène.



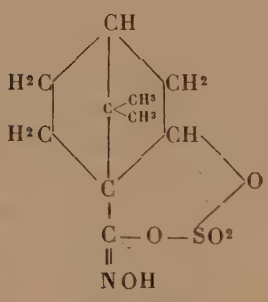
Nitrocamphène.



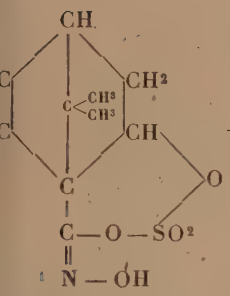
Sulfate acide hypothéti
(dérivé nitré).



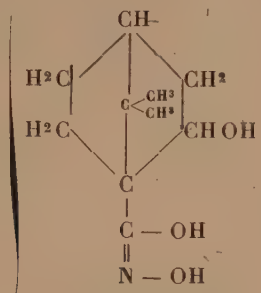
Sulfate acide
hypothétique,
hydroxamique.



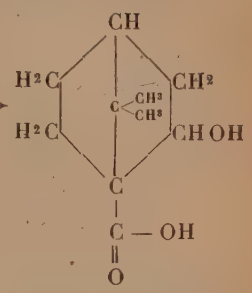
Sulfate neutre.



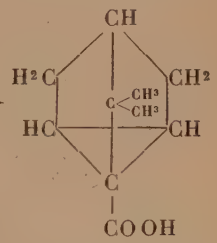
Sulfate neutre.



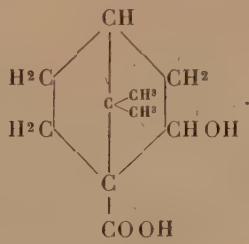
Acide hydroxamique.



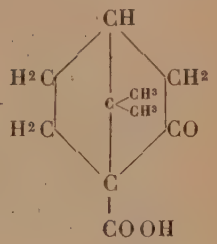
2-oxyapocamphane CO².



Acide tricyclénique.

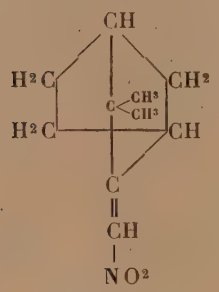


2-oxyapocamphane carbonique.



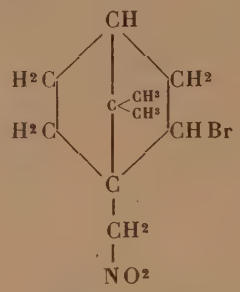
Acide cétopinique.

Transpositions provoquées par HBr.



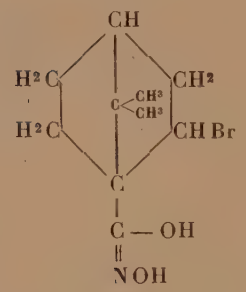
Nitrocamphène.

→



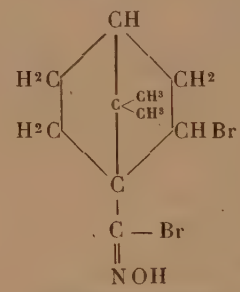
Bromure nitré.

→



Bromure hydroxamique.

→



Bromure de l'acide 2-bromoapocamphane hydroxamique.

Nous terminerons par le résumé des travaux synthétiques qui ont clos tous débats sur la constitution du camphène, de l'acide camphène-camphorique et de la camphénylone.

Travaux synthétiques.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CAMPHÈNE CAMPHORIQUE [1].

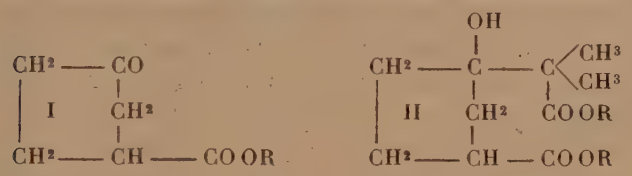
On part des éthers de l'acide 1.3-cyclopentanone-carbonique I [2], on condense l'éther éthylique avec Zn

---

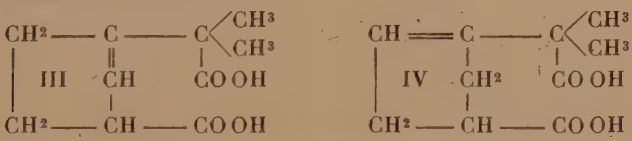
[1] Peter Lipp, *Berichte*, 1914, p. 871.

[2] *Voir* Kay et Perkin, *Chem. Soc.*, t. LXXXIX, 1906, p. 1643; Haworth et Perkin, *Ibid.*, t. XCIII, 1908, p. 593.

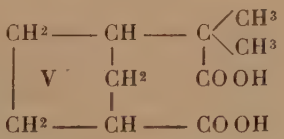
et l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle. On obtient le 1.3-carbo-éthoxycyclopentanol-isobutyrate d'éthyle II.



Déjà, pendant la condensation, il y a déshydratation de l'éther β-oxy. Si l'on cherche à obtenir ce produit par déshydratation au SO^4HNa, on obtient, à côté du 1.3-carbo-éthoxyclyclopentène-isobutyrate d'éthyle, un éther acide non saturé qui contient un carboxyle tertiaire encore éthérifié. Tous deux donnent par saponification avec la potasse alcoolique le même acide 1.3-carboxy-cyclopentène-isobutyrique pour lequel deux formules sont possibles (III et IV) :

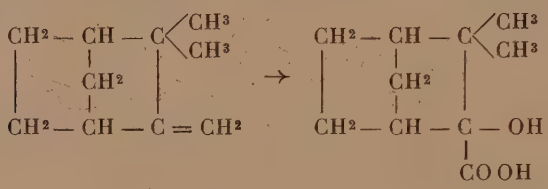


Si l'on hydrogène ces acides isomères par la méthode de Fokin-Willstätter, on obtient facilement et avec un rendement quantitatif, l'acide 1.3-carboxycyclopentyl-isobutyrique qui se montre absolument identique avec l'acide *d.-l.-cis.*-camphène-camphorique V.

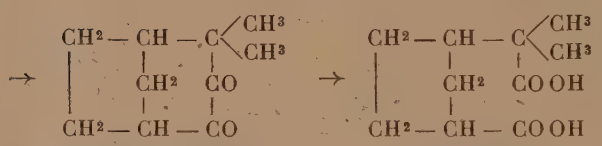


Nous devons conclure à l'extension préalable de l'un des noyaux pentagonaux en cycle hexagonal dans l'oxydation du camphène au permanganate de potassium, en liqueur alcaline.

Cette extension a été réalisée par S.-V. Hintikka par le passage de l'acide oxycamphénylanique à la carbocamphénylonone, puis à l'acide camphène-camphorique [1]. Le sel de plomb de l'acide oxycamphénylanique donne par pyrogénation une dicétone jaune que l'auteur appelle *carbocamphénylonone* et qui ne possède plus le noyau du camphène. Elle donne en effet, par oxydation ménagée à l'eau oxygénée en solution acétique, de l'acide camphène-camphorique, ce qu'on peut exprimer ainsi qu'il suit :

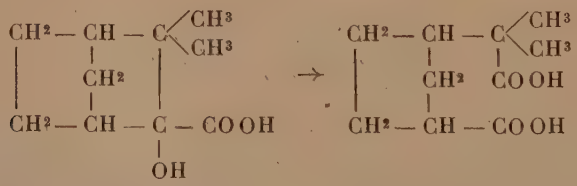


Camphène. Acide oxycamphénylanique.



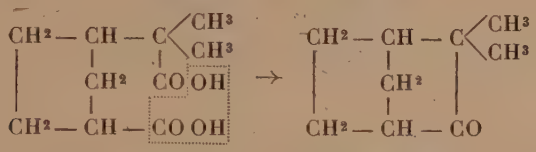
Carbocamphénylonone. Acide camphène-camphorique.

O. Aschan a réalisé la transformation directe de l'acide oxycamphénylanique en acide camphène-camphorique sans transition par oxydation du sel de soude à la potasse fondante [2].



(1) S.-V. Hintikka, *Berichte*, 1914, p. 512.
(2) O. Aschan, *Berichte*, 1914, p. 1121.

Terminons par la synthèse de la camphénylone de Komppa et Hintikka [1]. On fait le sel d'ammoniaque de l'acide camphène-camphorique, puis par l'acétate de plomb, on le précipite à l'état de sel de plomb qu'on dessèche et qu'on pyrogène, d'où la camphénylone



Acide camphénique (à l'état de sel de Pb). Camphénylone.

Tel était l'état de la question du camphène lorsque nous en avons repris l'étude. Nous avons observé de près l'halogénation (action du brome et du chlore), établi la constitution des dérivés monobromé et monochloré et trouvé une méthode de synthèse nouvelle pour introduire en chaîne latérale des substituants carbonés.

Cette méthode consiste dans l'action du trioxyméthylène sur le camphène en solution acétique; elle nous a conduit à l'obtention de l'acétate d'un alcool en C^{11}, base d'une série de composés homoterpéniques, à noyau camphénique bicyclique. Nous avons démontré que dans ces composés le noyau fondamental du camphène reste inaltéré et que le substituant carboné se place, ainsi que les halogènes et aussi le groupe NO^2 sur l'extrême carbone de la liaison double.

Notre exposé comprendra deux parties essentielles :

1° Des généralités où, sans entrer dans des détails expérimentaux, nous donnerons une vue d'ensemble sur notre travail, essayant de grouper les faits constatés pour en tirer des lois.

---

[1] Komppa et Hintikka, *Berichte*, 1914, p. 1550.

2° Une partie expérimentale où nous étudierons la préparation et les propriétés principales des composés décrits.

Enfin, nous terminerons par un résumé et nos conclusions.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE THÉORIQUE D'ENSEMBLE.

CHAPITRE I.

Généralités.

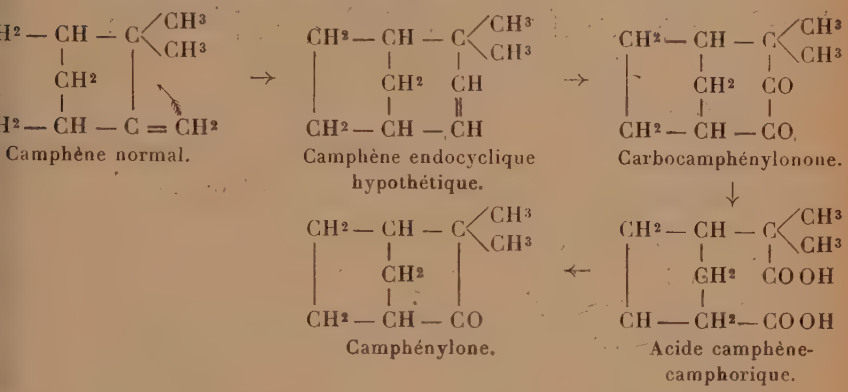
Le camphène présente deux tendances :

I. Il donne très facilement des composés anormaux par le jeu de plusieurs catégories de migrations moléculaires que nous avons désignées sous le nom de :

a. Transposition camphène ⇌ camphre, réversible (la plus importante et la plus fréquente de toutes). — Se produit dans le sens → par l'action des hydracides, des acides organiques avec ou sans catalyseur, par oxydation bichromatique; se produit dans le sens inverse ← par déshydratation de l'isobornéol et du bornéol, à partir aussi de la bornylamine.

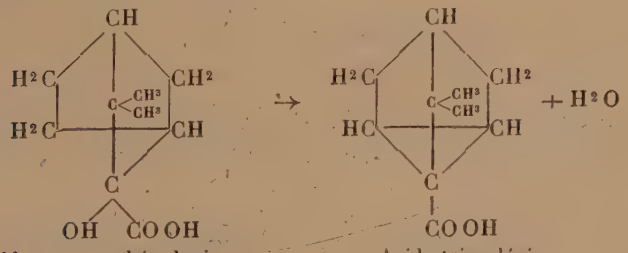
b. Transposition endocyclique. — Le noyau fondamental est modifié par l'extension de l'un des cycles en C^5 qui s'augmente du carbone Ω. Cette transposition s'opère à partir du camphène par oxydation permanganique. Elle n'est perceptible dans ce cas, que par le produit de rupture : l'acide camphène-camphorique. On peut encore provoquer cette transposition à partir de l'acide oxycamphénylanique et isoler, soit le produit de dérivation endocyclique (carbocamphénylonone), soit en recueillir le produit de rupture, l'acide camphène-camphorique. Cette transposition est réversible puisqu'on peut revenir

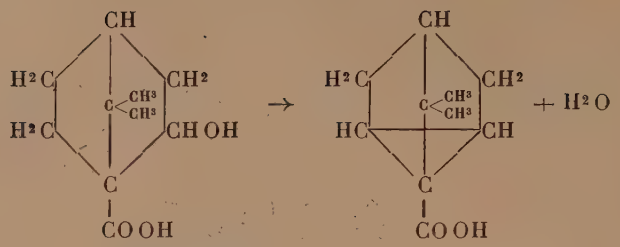
à la camphénylone par pyrogénation du sel de plomb de l'acide camphène-camphorique.



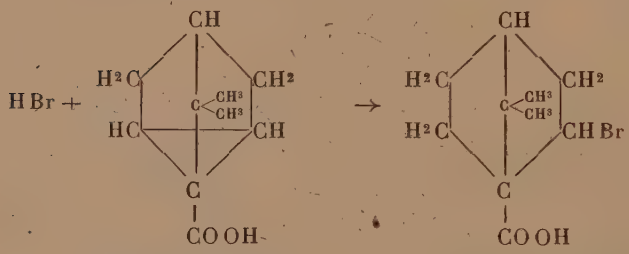
c. Transposition tricyclénique. — Celle-ci est directe à partir d'un dérivé vrai du camphène, l'acide oxycamphénylanique qui se déshydrate pour donner l'acide tricyclénique; elle se produit aussi par déshydratation à partir de l'acide 2-oxyapocamphane-carbonique, déjà transposé (transposition camphène-camphre). Dans ce dernier cas, on peut transposer en sens inverse par action de HBr, ainsi que Bredt et May l'ont montré (Bredt et May, *Chem. Zeit.*, t. XXXIII, 1909, p. 1265, et t. XXXIV, 1910, p. 65).

On obtient d'abord l'acide 2-bromoapocamphane-carbonique, puis l'acide 2-oxyapocamphane-carbonique, puis l'acide cétopinique.

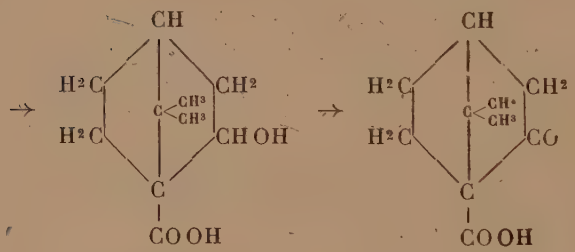




Acide 2-oxyapocamphane-carbonique. Acide tricyclénique.

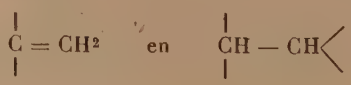


Acide tricyclénique. Acide 2-bromoapocamphane-carbonique.

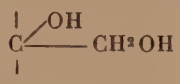


Acide 2-oxyapocamphane-carbonique. Acide cétopinique.

d. Transposition latérale. — Ce n'est pas à proprement parler une transposition, c'est la transformation

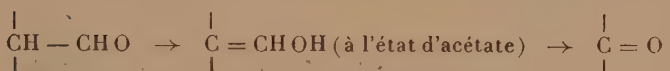


obtenue, par exemple, dans la déshydratation du camphène-glycol



à l'état d'aldéhyde camphénylanique

Le retour au type camphène est possible par énolisation



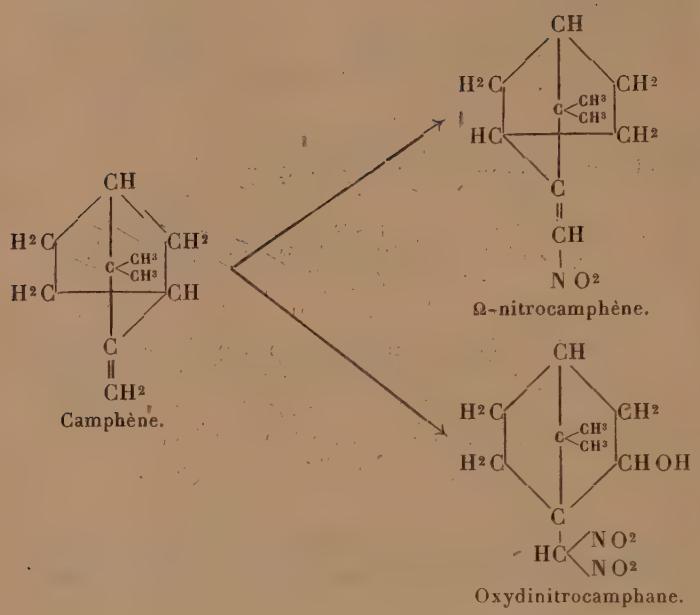
II. Le camphène donne aussi des composés normaux d'addition et de substitution. Nous nous occuperons plus spécialement de ces derniers. Il semble bien, contrairement à l'opinion de Semmler [1], que toutes les réactions de substitution, actuellement connues, se font dans le CH^2 méthénique, dont l'un des atomes d'hydrogène possède une grande mobilité. Le fait avait été démontré par Lipp pour le nitrocamphène. Nous l'avons généralisé aux dérivés halogénés, bromé et chloré et à un composé synthétique nouveau : le méthylol-camphène. Tous ces corps sont des Ω-dérivés.

Souvent d'ailleurs, il y a concomitance des deux ordres de phénomènes et il se fait à la fois un dérivé normal et un dérivé de transposition. Ainsi dans la nitrosation, à côté de l'Ω-nitrocamphène, Lipp avait déterminé le composé $C^{10}H^{16}N^2O^5$ comme le 2-oxy-Ω-Ω-dinitro-

---

[1] Voir *Berichte*, t. XXXIII, p. 3425, et t. XXXV, p. 1021.

camphane

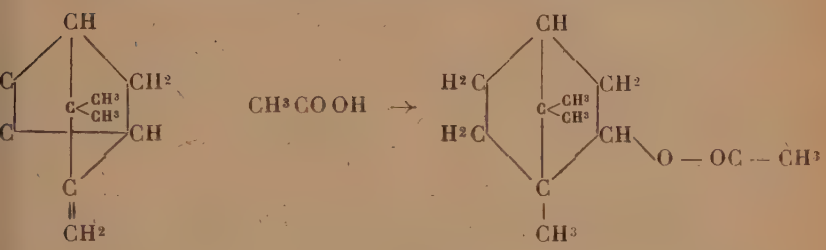


C'est le cas aussi dans nôtre réaction d'acétylation. On sait depuis longtemps [1] que le camphène s'acétyle en présence d'acide acétique dans diverses conditions. Cette acétylation est une fixation des éléments de l'acide acétique, avec passage au type camphre. Il ne s'agit pas du jeu normal de la liaison double semi-cyclique, mais d'une transformation profonde. Dans des conditions d'expérience très voisines, mais en présence de trioxyméthylène, nous avons réalisé une autre acétylation, sans altération du noyau fondamental, et avec élimination d'eau. La présence d'un peu d'eau paraît jouer un rôle important dans l'acétylation de transposition.

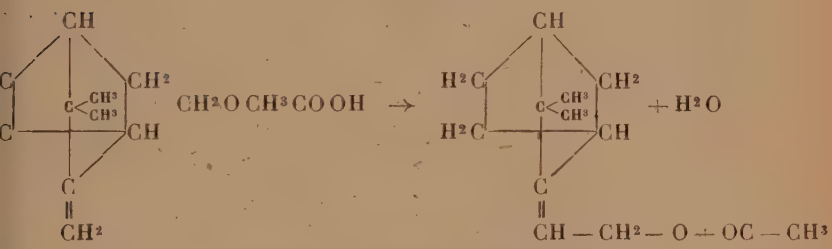
---

[1] Bertram et Walhbaum, *loc. cit.*

Voici l'expression schématique des deux réactions :



Addition transposante.



Addition avec élimination d'eau.

La seconde réaction peut s'expliquer par la formation préalable d'acétate de méthylène glycol (hypothétique), cet acétate réagissant ensuite sur le camphène, molécule à molécule, pour donner de l'eau et l'acétate d'un alcool en C^{11} :

$$(a) \qquad CH^3CO\,OH + O = CH^2 = \begin{array}{l} CH^2 - OH \\ | \\ O - C - CH^3 \\ \| \\ O \end{array}$$

$$(b) \qquad \begin{array}{l} CH^2\,\boxed{OH \quad H}\,C^{10}H^{15} \\ | \\ O - C - CH^3 \\ \| \\ O \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} O = C - O - CH^2 - C^{10}H^{15} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

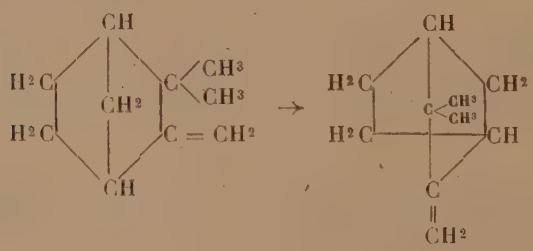
On peut encore imaginer qu'il se forme de l'acétate neutre de méthylène qui, opposé au camphène, conduirait

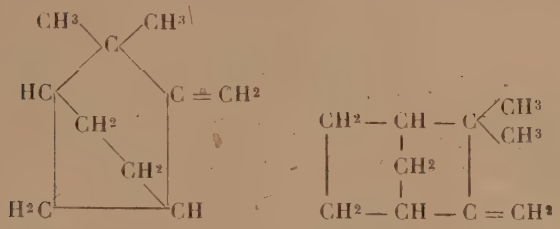
au même acétate d'alcool homoterpénique, par élimination d'acide acétique

$$C^{10}H^{15}-H \quad \begin{array}{l} O-OC-CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ O-OC-CH^3 \end{array} \rightarrow C^{10}H^{15}-CH^2-O-OC-CH^3$$

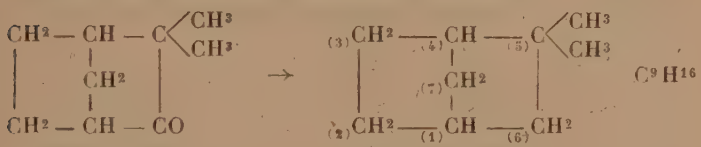
L'explication ainsi donnée est toute théorique et n'a qu'une valeur didactique, car en réalité l'action de l'acétate de méthylène que nous avons essayée est nulle, soit qu'on le fasse réagir seul sur le camphène, soit qu'on y associe l'acide acétique. L'introduction d'un groupe carboné dans la molécule du camphène nous a permis, par des réactions classiques régulières, la préparation d'un grand nombre de combinaisons de fonctions diverses. Pour les nommer, nous proposons une nomenclature nouvelle, ayant pour base le noyau en C^9 de la camphénylone ou plutôt du carbure bicyclique saturé, le camphénylane. Cette nomenclature nous a été imposée pour nous permettre d'établir la filiation des produits préparés. Nous tenons beaucoup à ne lui donner qu'un caractère tout à fait provisoire, ces corps rentrant dans la classe des composés nucléaires pour lesquels il n'y a pas encore de nomenclature officielle. Bredt et Grignard ont posé des bases sur lesquelles il reste à s'entendre.

Examinons la formule classique du camphène que nous considérons comme démontrée (Wagner) :





Que nous l'écrivions d'une façon ou d'une autre, selon les nécessités de nos démonstrations, cette formule comporte un système à deux noyaux avec double liaison semi-cyclique le réunissant à un groupe CH^2. Coupons la liaison double par une oxydation normale. Nous obtenons ainsi la camphénylone qui représente l'une des combinaisons oxygénées du camphénylane fondamental



Camphénylone. Camphénylane.

Hâtons-nous de dire que nous avons essayé en vain la réduction de la camphénylone par la réaction de Clemmenssen [1]. La camphénylone n'est pas réductible dans ces conditions. Déjà Komppa a signalé la difficulté de sa réduction par l'hydrogène produit par action du sodium sur l'alcool [2].

---

[1] Clemmenssen, *Berichte*, t. XLVI, II, 1913, p. 1837, et t. XLVII 1914, p. 62.

[2] Nous signalons un cas très curieux de réduction. L'action de $Mg\langle^{I}_{CH^3}$ sur la camphénylone est normale et conduit à l'alcool $= C\langle^{OH}_{CH^3}$ (méthylcamphénylol de Tschugaeff). Au contraire, $Mg\langle^{Br}_{C^2H^5}$ donne le camphénylol $= CH\,OH$ avec dégagement de C^2H^4. La réaction parallèle a été signalée par Konowalow avec la fenchone (Konowalow, *Centralblatt*, t. II, 1906, p. 312.

Enlevons par la pensée au camphénylane hypothétique 1 atome d'hydrogène sur le carbone voisin de celui qui porte les CH^3 gemmés (6). Nous aurons le radical C^9H^{15} ou camphénylène, base de tous les composés hydrocamphéniques normaux, tels par exemple l'aldéhyde et l'acide camphénylaniques, qui deviennent dans notre terminologie le méthylal-6-camphénylène et le méthyloïque-6-camphénylène. Le dihydrocamphène normal ou isocamphane devient le méthyl-(6) camphénylène.

Enlevons maintenant au camphénylane 2 atomes d'hydrogène sur le même carbone (6); le radical bivalent ainsi obtenu s'appellera le *camphénylidène.* Le camphène qui est un dérivé de ce camphénylidène est le camphénylidène-6-méthane $= C = CH^2$. Les dérivés halogénés de substitution sont le camphénylidène-6-bromométhane et le camphénylidène-6-chlorométhane.

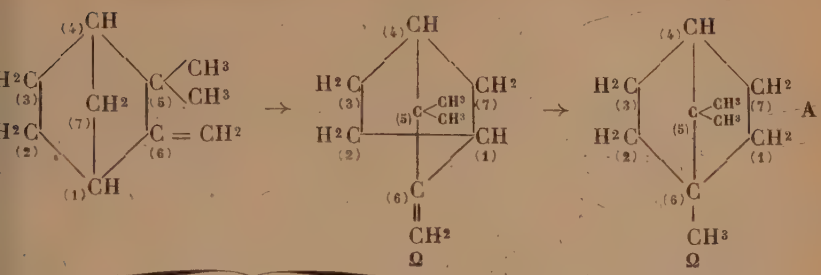
Ces noms s'appliquent, ainsi que nous le démontrerons plus loin, respectivement au bromo- et au chlorocamphène. Le premier de ces deux composés était bien connu et très étudié (*voir* notre Introduction historique).

L'Ω-nitro-camphène de Jagelki, Blaise et Blanc et Lipp sera le camphénylidène-(6)-nitrométhane.

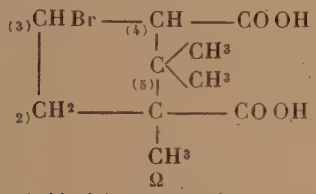
Nos premières bases étant jetées, nous pourrons désigner, d'après ces principes, les composés décrits dans ce travail.

Pour les produits de transposition, nous respecterons autant que possible la numération et la terminologie de Bredt.

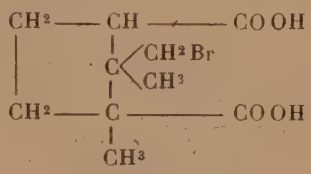
Bredt conserve dans le noyau transposé la même numération que dans le camphène initial. Le groupe méthyle issu du méthylène est marqué Ω, les 2-méthylgemmés π. Voici d'ailleurs des exemples pris sur les acides camphoriques substitués :



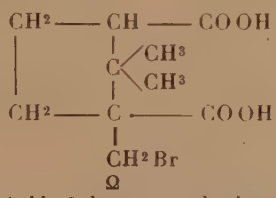
Camphène. Camphane.



Acide 3-bromocamphorique.

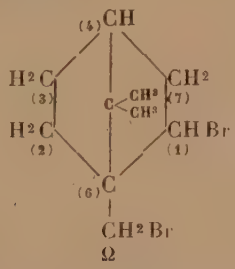


Acide π-bromocamphorique.



Acide Ω-bromocamphorique.

Dans le noyau camphanique complet (à deux cycles, *fig.* A), la figure étant symétrique, les positions 1 et 2, 3 et 7 sont équivalentes. Le dibromocamphène est le 1 ou 2-bromo-Ω-bromocamphane

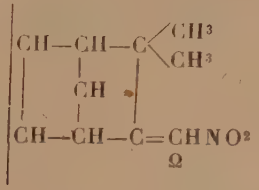
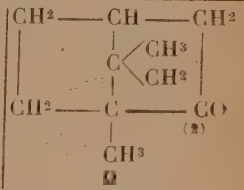
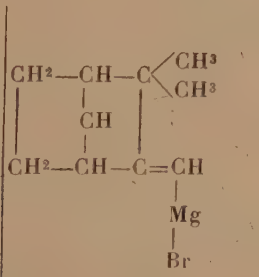
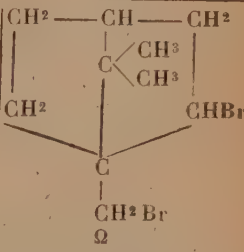


Nous exposons dans le Tableau qui suit l'ensemble des produits que nous avons étudiés.

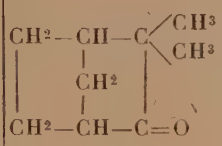
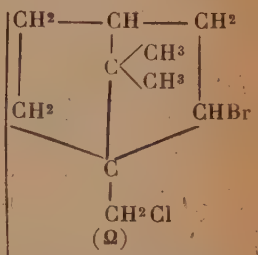
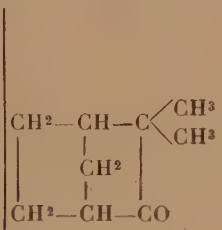
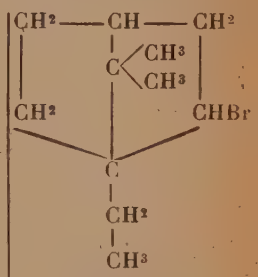
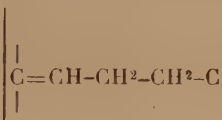
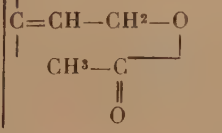
Table

NOM DU PRODUIT OU RADICAL.		FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PH		
Commun.	Nouvelle terminologie.		État phys.	P. E.	P. F.
	Camphénylane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^2)$ / $CH^2-CH-CH^2$ (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)			
	Camphénylène (radical hypothétique) monovalent	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ / $CH^2-CH-C-H$ (1, 2, 3, 4, 6, 7)			
	Camphénylidène (radical hypothétique) divalent	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ / $CH^2-CH-C=$			
Camphène	Camphénylidène-(6)-méthane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ / $CH^2-CH-C=CH^2$ (6)	Sol.	158/60	45-50
Bromo-camphène	Camphénylidène-(6)-bromométhane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ / $CH^2-CH-C=CH-Br$ (6)	Liq.	115/15	

és décrits.

VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaine latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
CH²		
CHBr		 Dibromocamphène ou 2-bromo-Ω-bromocamphane.

NOM DU PRODUIT OU RADICAL.		FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PH		
Commun.	Nouvelle terminologie.		État phys.	P. E.	P. F.
Chloro-camphène	Camphénylidène-(6)-chlorométhane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ $\vert\ CH^2\ \vert$ $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-Cl$	Liq.	95/15	
Méthyl-camphène	Camphénylidène-(6)-éthane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ $\vert\ CH^2\ \vert$ $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CH^3$	Liq.	178	
Chloro-méthyl-camphène	Camphénylidène-(6)-chloroéthane	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ $\vert\ CH^2\ \vert$ $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CH^2-Cl$	Liq.	110/15	
Camphène-méthylol	Camphénylidène-(6)-éthanol	$CH^2-CH-C(CH^3)(CH^3)$ $\vert\ CH^2\ \vert$ $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CH^2OH$	Liq.	135/17	

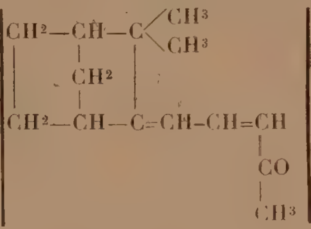
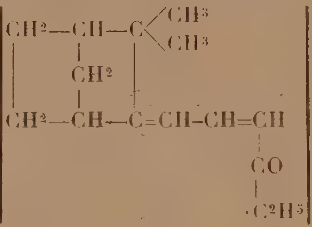
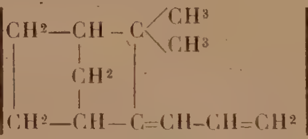
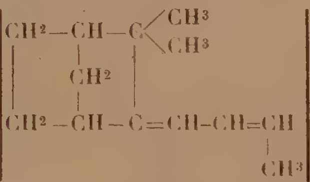
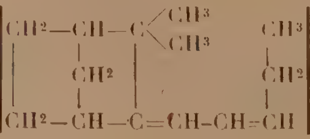
VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
C=CHCl		 Chlorobromocamphène ou 2-bromo-Ω-chloro-camphane.
C=CHCH³		 2-bromo-Ω-méthyl-camphane.
C=CH—CH²Cl		Pas de dérivé anormal
C=CH—CH²OH		Pas de dérivé anormal

NOM DU PRODUIT OU RADICAL. Commun.	Nouvelle terminologie.	FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PHYS État phys.	P. E.	P. F.	
Camphène-méthylal	Camphénylidène-(6)-éthanal	$CH^2-CH-C\langle^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CHO$	Liq.	130/12		+
Oxime du camphène-méthylal	Camphénylidène-(6)-éthane-oxime	$CH^2-CH-C\langle^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CH$ ‖ N-OH	Liq.	160/15		
Cyano-camphène	Camphénylidène-(6)-éthane-nitrile	$CH^2-CH-C\langle^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-CN$	Liq.	140/10		+1
Acide camphène-carbonique	Camphénylidène-(6)-éthanoïque	$CH^2-CH-C\langle^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C_{(6)}=CH-COOH$	Sol.	181/19	125	+1
Amide camphène-carbonique	Camphénylidène-(6)-éthane-amide	$CH^2-CH-C\langle^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C=CH-CO$ | NH^2	Sol.		192	

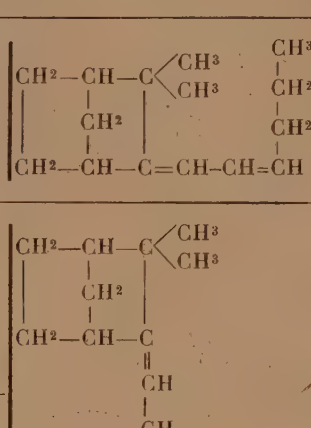
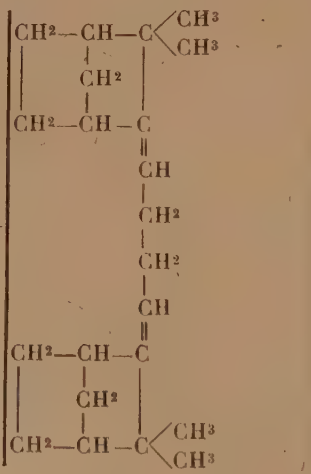
VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
$=CH-CHO$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=NOH$	Pas de dérivé anormal
$=CH-CH=AzOH$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-\overset{H}{\overset{\vert}{C}}=\overset{H}{\overset{\vert}{N}}-OH$ (Cl)	Pas de dérivé anormal
$=CH-CAz$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CO-NH^2$	Pas de dérivé anormal
$=CH-COOH$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-COOR$	Pas de dérivé anormal
$=CH-CO-NH^2$		Pas de dérivé anormal

NOM DU PRODUIT OU RADICAL. Commun.	Nouvelle terminologie.	FORMULES DÉVELOPPEES.	CONSTANTES PHY État phys.	P. E.	P. F.	
Ethoxy-camphène-méthylol	Camphénylidène-(6)-éthane-oxy-éthane	$CH^2-CH-C<^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C=CH-CH^2-O-C^2H^5$	Liq.	230		
Iso-camphane-carbonique	Camphénylène-(6)-éthanoïque	$CH^2-CH-C<^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-CH-CH^2COOH$	Sol.	165/20	76	+
Cyano-méthyl-camphène	Camphénylidène-(6)-propane-nitrile	$CH^2-CH-C<^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C=CH-CH^2-CN$	Liq.	140/12		+
Acide méthyl-camphène-carbonique	Camphénylidène-(6)-propanoïque ou camphénylène-(6)-propénoïque	$CH^2-CH-C<^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-C=CH-CH^2-COOH$ ou $CH^2-CH-C<^{CH^3}_{CH^3}$ / CH^2 / $CH^2-CH-CH-CH=CH-COOH$	Sol.	185/24	100	+

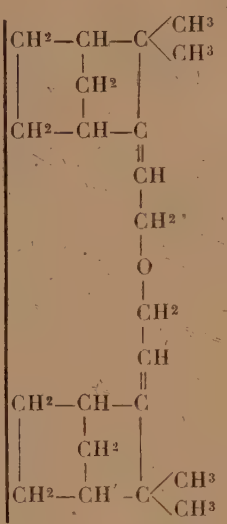
VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH^2-O-C^2H^5$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-COOH$	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}H=CH^2-COOH$		Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH^2-CN$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=O$	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH^2-COOH$ ou $\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}H-CH=CH-COOH$		

NOM DU PRODUIT OU RADICAL.		FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PH		
Commun.	Nouvelle terminologie.		État phys.	P. E.	P. F.
Camphène-buténone	Camphénylidène-(6)-penténone		Liq.	160/12	
Camphène-penténone	Camphénylidène-(6)-hexénone		Liq.	175/12	
Ethényl-camphène	Camphénylidène-(6)-propène		Liq.	203 205	
Propényl-camphène	Camphénylidène-(6)-butène		Liq.	230	
Butényl-camphène	Camphénylidène-(6)-pentène		Liq.	240	

VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=CH-CO-CH^3$	Semi-carbazone	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=CH-CO-C^2H^5$	Semi-carbazone	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=CH^2$	$\underset{\vert}{C}=CH-COOH$	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=CH-CH^3$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-CH-COOH$	Pas de dérivé anormal
$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH=CH-CH^2-CH^3$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-CH-COOH$	Pas de dérivé anormal

NOM DU PRODUIT OU RADICAL.		FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PH		
Commun.	Nouvelle terminologie.		État phys.	P. E.	P. F.
Penténylcamphène (sèsquicamphène)	Camphénylidène-(6)-hexène		Liq.	255	
Déhydrodicamphène	Dicamphénylidène-(6)-éthane		Sol.		181
Déhydrodi(méthylcamphène)	Dicamphénylidène-(6)-butane		Liq.	210/25	

VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
$=CH-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3$	$\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}=CH-COOH$	Pas de dérivé anormal
$CH-CH=\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}$		Pas de dérivé anormal
$CH-CH^2-CH^2-CH=\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}$		Pas de dérivé anormal

NOM DU PRODUIT OU RADICAL.		FORMULES DÉVELOPPÉES.	CONSTANTES PH		
Commun.	Nouvelle terminologie.		État phys.	P. E.	P. F.
	Camphénylidène-(6)-étbane-oxyéthane-camphénylidène-(6)		Liq.	235/25	

CHAPITRE II.

Stabilisation du noyau du camphénylane.

Les produits que nous avons étudiés ou préparés sont tous des camphènes substitués. Nous avons comparé leurs propriétés à celles du camphène générateur pour nous rendre compte du retentissement plus ou moins profond des diverses substitutions sur l'allure générale des réactions. Nous avons pu observer de grands changements dans les aptitudes réactionnelles des dérivés obtenus, touchant les phénomènes de transposition dont la molécule du camphène était le siège.

L'oxydation permanganique nous ayant démontré le parallélisme de constitution des chloro, bromo, méthyl-

VARIATIONS DES SUBSTITUANTS en chaîne latérale.	EXEMPLE de dérivation normale.	EXEMPLE de transposition.
$\begin{array}{l} \vert \qquad\qquad\qquad\qquad \vert \\ C{=}CH{-}CH^2{-}O{-}CH^2{-}CH{=}C \\ \vert \qquad\qquad\qquad\qquad \vert \end{array}$	$\begin{array}{l} \vert \\ C{=}CH{-}COOH \\ \vert \end{array}$	Pas de dérivé anormal

camphène, nous avons cherché à réaliser, avec ces corps, les camphres Ω chloré, bromé, méthylé correspondants. Nous les avons donc soumis à l'action du mélange chromique ($Cr^2O^7K^2 + SO^4H^2$) et constaté leur inertie vis-à-vis de cet agent d'oxydation. Cette inertie nous montrait que l'alourdissement de la molécule si mouvante du camphène lui conférait une stabilité plus grande. Nous avons pensé tout d'abord que la stabilisation obtenue était absolue et cette opinion fut encore fortifiée par les vains essais de chlorhydratation des trois dérivés nommés plus haut. Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, à froid, ou à la température normale de 15° dans les chloro, bromo ou méthylcamphène, on ne produit aucun changement, il n'y a pas d'augmentation de poids, ni élévation de température. La transposition opérée par

l'acide chlorhydrique sur le camphène ne joue donc pas sur ses dérivés.

Nous avons alors pensé que Semmler s'était trompé en affirmant que l'acide bromhydrique se fixait sur le bromocamphène pour donner le dibromocamphène transposé. Nous avons refait son expérience et le résultat fut une confirmation pure et simple. Le bromocamphène ne se chlorhydrate pas, mais il fixe parfaitement une molécule d'acide bromhydrique en passant au type camphre.

Nous avons constaté la même fixation élective du gaz acide bromhydrique sur les chloro, bromo et méthylcamphène. Il ne s'agit pas là d'une simple saturation de la liaison double, c'est un déplacement atomique provoqué par H Br qui permet en même temps sa fixation. Nous avons vu que la même transposition par HBr avait été observée par Lipp sur l'Ω-nitrocamphène. Nous n'avons pas comparé les propriétés de ce dernier corps à nos camphènes substitués, à cause de la nature spéciale du substituant qui est lui-même instable et susceptible de modifier sa valence d'attache avec le carbone Ω. L'acide bromhydrique transpose aussi l'acide tricyclénique en dérivé camphanique par addition, avec rupture d'un cycle. Il serait intéressant d'étudier dans ce cas l'action de l'acide chlorhydrique.

Peut-être ce privilège réactionnel de l'acide bromhydrique est-il une conséquence de sa grandeur moléculaire. Le déplacement atomique qui conduit à la molécule transposée est probablement dû à l'action d'un atome, ou d'un système d'atomes lourds, capables d'orienter différemment l'équilibre du système. Dans tous les cas, l'hydrogène acide n'intervient pas dans le déplacement d'équilibre puisqu'il se porte sur le CH^2.

La réactivité des agents de transposition décroît avec leur poids moléculaire HBr pesant 81, intervenant par Br = 80 donne une réaction totale.

CH^3 COOH pesant 46, intervenant par CH^3 COO = 45 donne une réaction partielle; HCl pesant 36,5 pouvant intervenir par Cl = 35,5 ne donne aucune réaction. L'oxydation bichromatique n'apporte qu'un atome de O = 16 dans la molécule, aussi est-elle inopérante sur les molécules stabilisées.

La réactivité apparaît à nouveau pour les substitués plus complexes, tels par exemple le chlorure de l'alcool en C^{11}, méthylcamphène chloré, appelé dans notre terminologie : camphénylidène-6-chloroéthane.

Ce composé s'oxyde au mélange chromique en donnant l'aldéhyde et l'acide correspondants : *plus de transposition, mais oxydation normale, en chaîne latérale.* Il est probable qu'avec un oxydant approprié on arriverait à réaliser la même oxydation sur le méthylcamphène, dont le CH^3 est moins réactionnel.

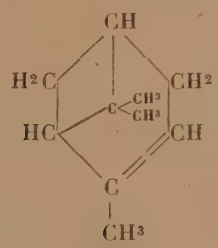
Écrivons en série les composés précités pour bien nous pénétrer de leurs réactions. Nous y joindrons le camphène générateur.

NATURE du composé.	CHAINE LATÉRALE développée.	RÉACTIONS COMPARÉES. Oxydation bichromatique.	HCl.	CH^3COOH.	HBr.
Camphène	$\vert$ —C=CH^2	Camphre (transposition)	Chlorhydrate (transposition)	Acétate d'iso-B (transposition)	Bromhydrate (transposition)
Chloro-camphène	$\vert$ —C=CH—Cl	Nulle (stabilisation)	Nulle (stabilisation)	N'a pas été étudiée	Bromhydrate (transposition)
Bromo-camphène	$\vert$ —C=CH—Br	Nulle (stabilisation)	Nulle (stabilisation)	Acétylation très partielle (stabilisation)	Bromhydrate (transposition)
Méthyl-camphène	$\vert$ —C=CH—CH^3	Nulle (stabilisation)	Nulle (stabilisation)	Acétylation très partielle (stabilisation)	Bromhydrate (transposition)
Chloro-méthyl-camphène	$\vert$ —C=CH—CH^2Cl	Déviation aldéhyde et acide C^{11}. Pas de transposition, mais oxydation normale en chaîne latérale.	Nulle (stabilisation)	N'a pas été étudiée	Nulle (stabilisation)

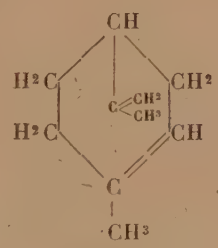
Oxydation de rupture au MnO^4K établissant le parallélisme constitutionnel : *Camphénylone*.

Le dernier exemple nous montre que la stabilisation vis-à-vis de HBr est devenue totale par l'alourdissement du substituant. En allongeant la chaîne latérale (carbures diéthyléniques issus de l'aldéhyde en C^{11}) on obtient une série de carbures en C^{12}, C^{13}, C^{14} et C^{15} qui tous ont donné à l'oxydation bichromatique un mélange d'aldéhyde et d'acide en C^{11} par coupure à la double liaison ordinaire, la liaison mixte (semi-cyclique) restant inaltérée, de même que la structure camphénique.

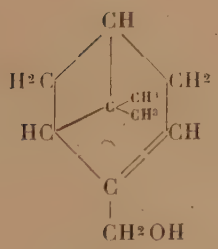
Il y a dans la littérature chimique des exemples de stabilisation comparables à ceux-ci, en particulier dans la série terpénique. Le pinène est très altérable et sous l'influence des acides, même dilués, à froid et à chaud, il tend vers une forme plus stable : limonène ou dérivés, par ouverture du noyau tétragonal.



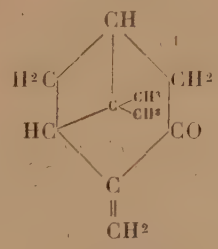
Pinène.



Limonène.



Myrténol.



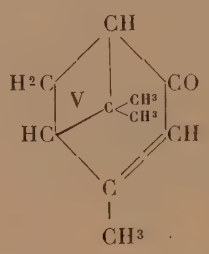
Pinocarvone.

Or, il existe dans la nature un alcool $C^{10}H^{16}O$, le myrténol contenu étant l'essence de myrte et qui ne diffère du pinène que par substitution d'un CH^2OH à CH^3, ce

qui suffit à stabiliser le noyau interne tétragonal et à diminuer considérablement l'instabilité du système [1].

La même chose a été remarquée avec la pinocarvone [2], dérivée du pseudo-pinène.

La verveinone de Kerschbaum et Blumann et Zeitschel qui possède le schéma V se comporte au contraire comme le pinène. Elle n'est pas stable aux acides et tend vers la forme monocyclique ou ses produits de dégradation : acétone et méthylcyclohexénone [3].



A rapprocher de ces faits la remarque de Wallach et Wienhaus sur le méthyl isobornéol [4] issu de l'action de CH^3 Mg.I sur le camphre. Le méthylisobornéol, chauffé avec SO^4 HK, se déshydrate en homocamphène de $P.E_{/\!/} = 166^o$-168° qui ressemble au camphène, mais fond plus bas, P.F. = 28°. La transposition camphène ← camphre ne joue plus dans ce cas, ainsi qu'on le démontre par l'oxydation qui conduit à l'acide 2-oxycamphane-2-carbonique. Cet acide-alcool, chauffé avec $Pb\,O^2$ et $SO^4\,H^2$ dilué, donne du camphre, ce qui prouve bien qu'il n'y a pas eu de retour au type camphène par déshydratation.

---

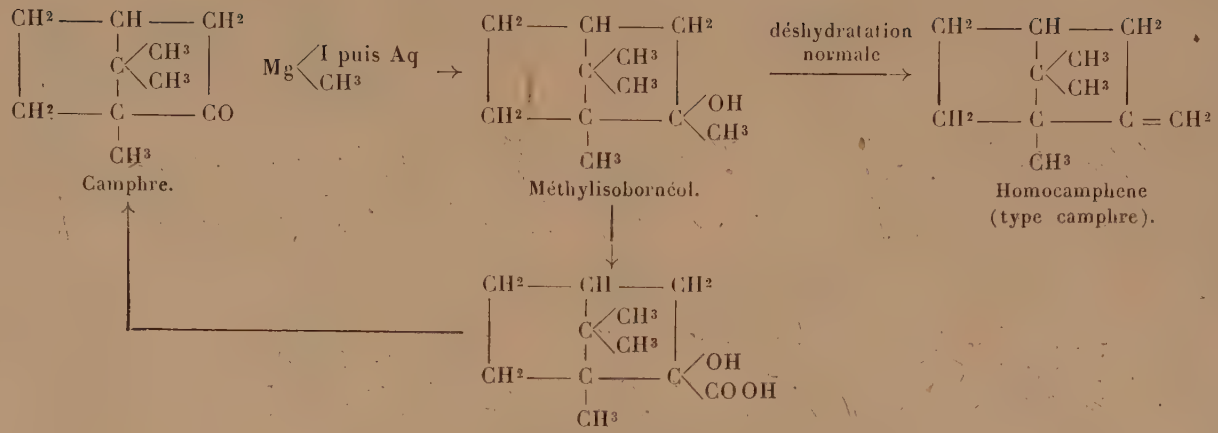
(1) Semmler, *Berichte*, t. XL, 1907, p. 1366.

(2) Wallach, *Annalen*, t. 346, p. 227.

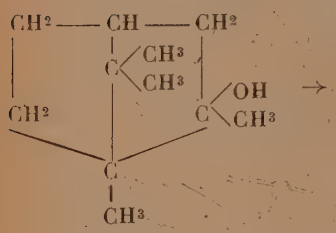
(3) A. Blumann et O. Zeitschel, *Berichte*, 1913, p. 1178.

(4) Wallach et Wienhaus, *Centralblatt*, 1907, p. 1748; *Annalen*, t. 353, 1907, p. 209-227.

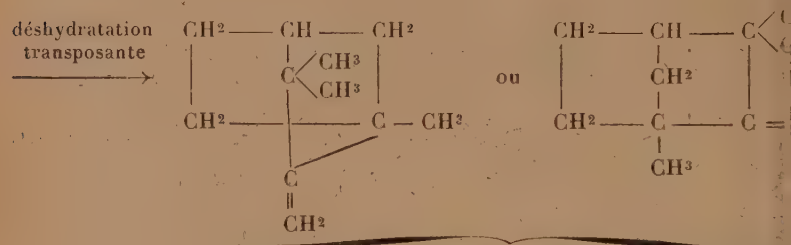
Formules des dérivations.



La déshydratation avec retour au type camphène aurait donné le méthyl-(1)-camphène, non encore écrit :



Méthylisobornéol.



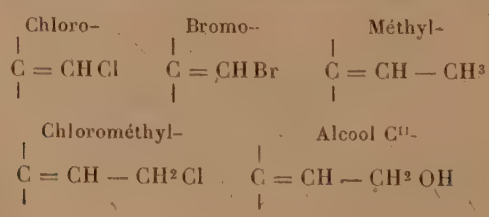
Homocamphène méthyl-(1)-camphène (type camphène).

CHAPITRE III.

Réactions observées sur l'ensemble des composés décrits.

a. — Étude de l'action du permanganate de potasse sur les camphènes substitués.

L'oxydation au permanganate de potasse des camphènes substitués a été un précieux moyen d'investigation. Nous avons obtenu dans presque tous les cas étudiés de la camphénylone, par rupture de la liaison double. Exemples :



Acide C^{11}- Nitrile C^{11}- Nitrile C^{12}-

$$\begin{array}{l} | \\ C = CH - COOH \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{l} | \\ C = CH - CN \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{l} | \\ C = CH - CH^2CN \\ | \end{array}$$

Les composés à deux noyaux camphéniques, tels que l'éther-oxyde symétrique en C^{22} et un carbure en C^{22} issu du chlorure d'alcool C^{11} par action du sodium ou du Mg = magnésium, se sont montrés au contraire très stables vis-à-vis d'une solution aqueuse de permanganate, même à la température du bain-marie. Ces corps sont pourtant biéthyléniques. Dans le cas de l'oxyde symétrique, on peut imaginer que ce renforcement de la stabilité vis-à-vis des oxydants est dû à une structure oxonique, que nous donnons ci-après, en regard de la structure normale :

$$\begin{array}{l} | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C = CH - CH^2 - O - CH^2 - CH = C \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \end{array}$$

Structure normale.

$$\rightarrow \begin{array}{l} | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH - CH - CH = O = CH - CH - CH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \end{array}$$

Structure oxonique.

On peut, au contraire, dégrader cette molécule par étapes, jusqu'à la camphénylone en l'oxydant d'abord au mélange chromique. L'oxydation est encore lente et difficile, mais elle se fait bien et conduit à un mélange d'acide et d'aldéhyde en C^{11}. L'acide ainsi obtenu, soumis à l'oxydation permanganique, se dégrade ensuite en camphénylone.

$$\begin{array}{l} | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C = CH - CH^2 - O - CH^2 - CH = C \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \end{array}$$

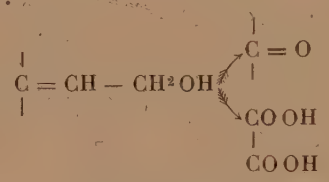
$$\begin{array}{l} | \\ C = CH - CHO \\ | \end{array} \qquad \begin{array}{l} | \\ C = CH - COOH \\ | \end{array}$$

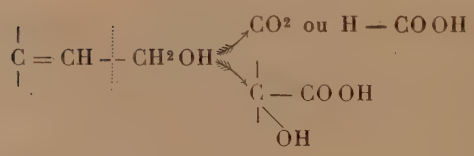
$$\begin{array}{l} | \\ C = O \\ | \end{array}$$

L'oxydation permanganique a donné lieu à des remarques intéressantes touchant le transposition endocyclique.

Nous avons vu qu'on pouvait, en opérant dans les conditions d'Aschan, recueillir comme produit principal l'acide camphène-camphorique $C^{10} H^{16} O^4$. Nous avons obtenu cet acide dans deux cas, à partir de l'alcool C^{11}, abondamment, et à partir du méthylcamphène, en faible quantité.

L'oxydation de l'alcool C^{11} a été faite d'abord au permanganate à 5 pour 100 en présence de carbonate de soude. Il se fait : 1° de la camphénylone et de l'acide oxalique; 2° le carbone Ω est brûlé et le reste en C^{10} s'hydroxyle régulièrement pour donner l'acide oxycamphénylanique de P.F. = 184°.





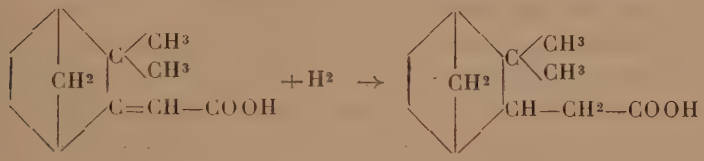
Dans un milieu fortement alcalin (soude caustique), il n'y a plus d'acide oxy, mais on recueille beaucoup d'acide camphène-camphorique de P.F. = 135°.

b. — Réductions.

Nous avons, dans le cours de ce travail, hydrogéné plusieurs composés. En premier lieu, nous avons réduit l'acide éthylénique en C^{11}, à l'état d'acide C^{11} saturé. L'acide obtenu est un dérivé de l'isocamphane, homo-

logue de l'acide camphénylanique. Il est stable vis-à-vis du permanganate de potasse et par ce moyen on peut le séparer des traces d'acide éthylénique qui le souillent.

Cette réduction a été faite au moyen de l'hydrogène provenant de l'action de l'alcool amylique sur le sodium.

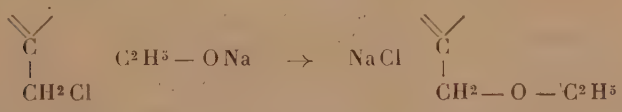


Le chlorure d'alcool C^{11} a été soumis à l'hydrogénation par la réaction de sodium sur l'alcool absolu. De cette façon, Semmler a réduit :

1° Le chlorure de myrtényle à l'état de pinène;

2° Le chlorure de l'alcool perillique à l'état de limonène.

Dans le premier cas, cet auteur avait observé une partielle alcoylation (1), réaction secondaire ici,



qui devient prépondérante et exclusive dans la réduction du chlorure d'alcool en C^{11}.

Nous n'avons observé aucune trace de réduction, le méthylcamphène prévu ne s'est pas formé, mais seulement l'éthoxy-ol. Nous avons varié en vain les conditions de la réduction.

L'éthoxy-ol a été identifié avec le produit vrai de l'alcoylation obtenu par copulation du chlorure d'alcool avec l'alcoolate éthylique de sodium préalablement préparé, il ne subsiste donc aucun doute sur ce point.

---

(1) SEMMLER et BARTELT, *Berichte*, t. XL, 1907, p. 1366.

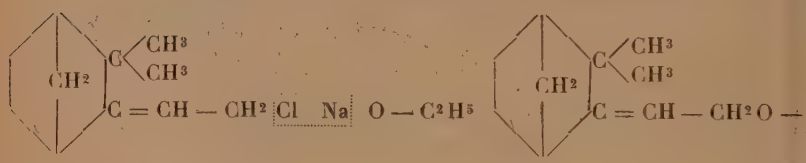
Semmler, dans le travail cité, attribuait la partielle alcoylation au voisinage de la double liaison.

La double liaison n'a pas été touchée, ainsi qu'en témoigne l'oxydation permanganique de l'éther-oxyde qui donne la camphénylone et l'oxydation au mélange chromique qui conduit à l'acide en C^{11}.

Nous avons réalisé le passage du chlorure d'alcool au méthylcamphène par réduction au zinc et acide chlorhydrique dilué. Il y a en même temps hydrolyse et formation d'alcool, de sorte que ce moyen est plutôt un mode de formation.

Formules des réactions.

1° *Alcoylation* (action de sodium sur alcool absolu) :



2° *Réduction :*

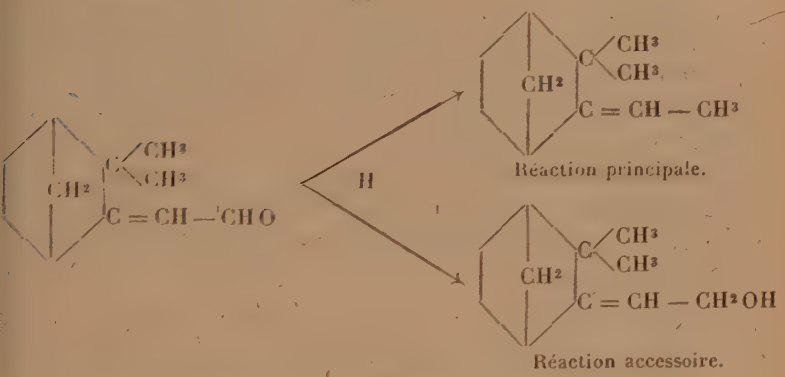
L'aldéhyde en C^{11} s'est montré parfaitement réductible par la méthode assez récente imaginée par Clemmenssen [1] (Zn amalgamé et H Cl dilué).

Cette réduction, conduite avec soin, ne donne pas lieu à résinification, mais on ne peut empêcher une autre

---

[1] Clemmenssen, *Berichte*, t. XLVI, II, 1913, p. 1837; t. XLVII, 1914, p. 67.

réduction, c'est le passage de CHO à $CH^2—OH$, de sorte qu'il faut purifier le carbure obtenu par distillation sur le sodium.



A remarquer que le chlorure d'alcool et l'aldéhyde C^{11} conduisent tous deux à un méthylcamphène beaucoup moins actif et partiellement racémisé.

c. — Halogénation.

Nous avons étudié la bromuration et la chloruration du camphène. Nous avons démontré que les dérivés monohalogénés de substitution ont des structures parallèles et que le brome et le chlore sont placés dans le méthylène. Nous avons montré que le dichlorocamphène n'existe pas, contrairement à l'opinion de Semmler. Nous avons étudié l'action du brome sur différents composés de la série : dans aucun cas, nous n'avons obtenu de composé cristallisé bien net, à l'exception toutefois des dérivés d'addition chlorés et bromés du bromocamphène et du chlorocamphène.

L'acide en C^{11} prend du brome, mais péniblement et avec formation presque immédiate de H Br. Si l'on traite par un alcali, on obtient une huile qui présente les carac-

tères du bromocamphène probablement engendré par la réaction

$$C^{10}H^{15}-COOH + Br^2 = HBr + CO^2 + C^{10}H^{15}-Br.$$

Nous avons fait réagir le brome sur le sel de soude en solution aqueuse, observé un dégagement de CO^2 et décoloration. Il y a une quantité de résines, de sorte qu'on ne peut étudier exactement le phénomène. Le dosage de brome donne une trop faible teneur en brome, 90 pour 100 de la théorie. Ces réactions n'ont pas la précision des autres. L'action du brome sur le sel de soude peut s'exprimer ainsi :

$$C^{10}H^{15}-COONa + Br^2 = NaBr + CO^2 + C^{10}H^{15}Br.$$

L'halogénation (Br) de l'alcool en C^{11} donne un produit dibromé incristallisable et indistillable. Le carbure C^{20} (déhydrodicamphène) et le carbure C^{22} se broment sans netteté.

d. — Influence de l'allongement de la chaine latérale sur certaines propriétés.

L'acide en C^{11} se pyrogène assez facilement, sans aucune addition de réactif étranger en donnant CO^2 et du camphène, de P. F. = 45°-46°, et que nous tenons pour le camphène semi-cyclique pur.

L'acide en C^{12} se pyrogène beaucoup plus difficilement.

Le nitrile en C^{11} traité à la potasse alcoolique s'hydrate à l'état d'amide correspondant. Pas d'ammoniac libéré.

Le nitrile en C^{12} s'hydrate directement au stade définitif acide, avec dégagement de NH^3. Nous n'avons pas retrouvé d'amide non saponifié.

L'acide en C^{11} ne s'hydroxyle pas, nous n'avons pu préparer, quelles que fussent la dilution du permanganate et les précautions prises, l'acide diol, il y a toujours eu coupure à la liaison double.

L'acide en C^{12} se coupe très partiellement et paraît s'hydroxyler. Mais sa constitution n'est pas absolument certaine. Il est probablement mélangé d'acide dérivé de l'isocamphane, par déplacement de sa liaison double, cet acide n'appartenant pas à notre série. Aussi ne pouvons-nous guère tirer de conclusions de nos comparaisons.

e. — Quelques remarques sur l'énolisation des aldéhydes.

Semmler et ses élèves ont montré que les aldéhydes qui possèdent, à côté du groupe aldéhyde CHO, un CH^2 ou un CH, sont susceptibles de s'énoliser (1). Il y a passage de la forme $-CH^2-CHO$ à la forme $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=CHOH$. Cette énolisation se fait par acétylation et c'est le terme acétylé qui est obtenu à l'état stable. Les énols ne sont en général pas connus à l'état libre. Exceptionnellement, Tiffeneau (2) a préparé le méthylanisyléthénol

$$C^6H^4\begin{cases} O-CH^3 \\ \underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CHOH \end{cases}$$

Semmler a montré que les énols de la forme

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}=C=CHOH$$

avec deux carbones quaternaires ne sont pas susceptibles d'existence (3). Le citral, dont la terminaison de chaîne est $-C=CH-CHO$, devrait donner un acétate d'énol

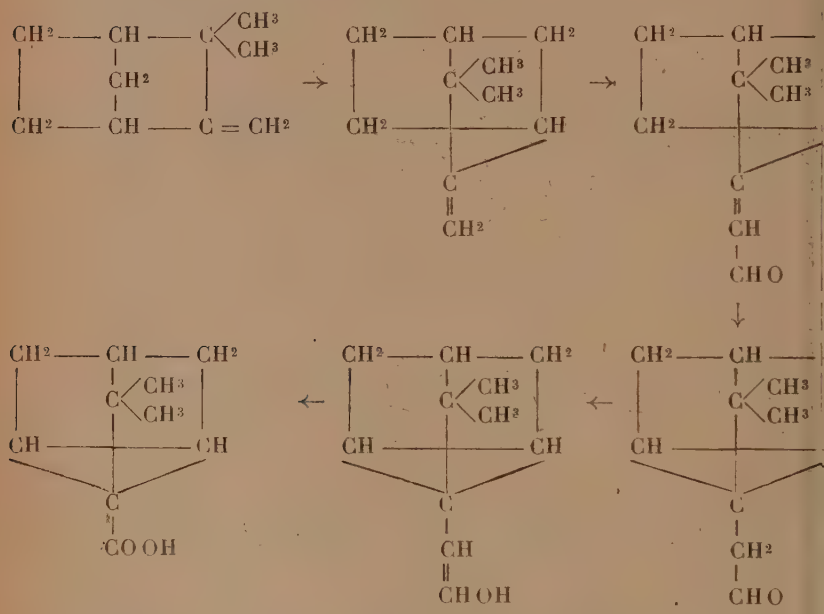
$$CH^3$$

constitué ainsi. Or il s'énolise, mais les produits issus de cet énol ne sont plus le citral ou le géraniol, mais deux

(1) Semmler, *Berichte*, t. XLII, I, 1909, p. 584.
(2) Tiffeneau et Daufresne, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLV, p. 639.
(3) Semmler et Schoszberger, *Berichte*, t. XLIV, 1, 1911, p. 991.

isomères formés par migration d'hydrogène. Cette migration d'hydrogène, facile à réaliser en chaîne grasse, n'a pas joué dans l'essai d'énolisation de notre aldéhyde en C^{11}. La terminaison de chaîne étant $\overset{|}{\underset{|}{C}} = CH - CHO$, l'énol eût été $\overset{|}{\underset{|}{C}} = C = CH\,OH$.

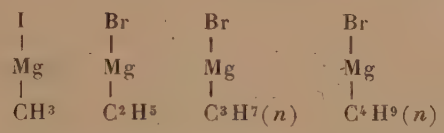
Nous pensions que peut-être il y aurait transposition tricyclénique, ce qui nous aurait conduit par dégradation à l'acide tricyclène carbonique, d'après les schémas hypothétiques suivants :



Il n'en est rien, l'aldéhyde ne s'énolise pas, ce qui confirme la remarque de Semmler sur la non-susceptibilité d'existence des énols à deux carbones quaternaires. Au contraire, l'aldéhyde en C^{11} s'acétyle parfaitement par l'anhydride acétique pour donner l'acétate du diol correspondant à l'aldéhyde (hydrate).

f. — SYNTHÈSES AU MOYEN DES COMBINAISONS ORGANO-MAGNÉSIENNES DE GRIGNARD.

Nous avons fait, dans notre travail, le plus large et le plus utile emploi des réactions magnésiennes. Elles nous ont permis de réaliser d'intéressantes synthèses. Nous avons fait, d'une part, les magnésiens à faible teneur en carbone



que nous avons opposés à l'aldéhyde en C^{11}. Les alcools théoriquement possibles se sont montrés très peu stables et se sont déshydratés par simple distillation dans le vide. Les carbures obtenus, à deux liaisons éthyléniques, ont été étudiés sous le rapport de leurs produits de dégradation par oxydation bichromatique.

Le carbure obtenu par action du chlorure de butyle-magnésium normal, sur l'aldéhyde en C^{11}, a pour formule brute $C^{15}H^{24}$. Nous le nommons *sesquicamphène*. C'est un sesquiterpène diéthylénique, à noyau camphénique et sa préparation constitue la première synthèse régulière d'un carbure de cette classe (à base camphénique).

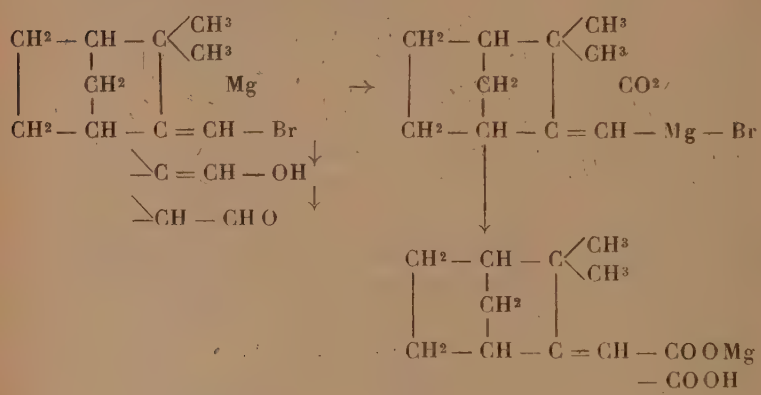
Nous avons essayé aussi de préparer les magnésiens à forte teneur en carbone dérivés du bromocamphène, du chlorocamphène et du chlorométhylcamphène.

Pour réaliser la préparation du magnésien du bromocamphène, nous avons suivi les indications données par Barbier et Grignard pour l'obtention des acides camphanecarbonique [1]. Conditions à observer : dilution et adjuvant.

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, t. IV, 1914, p. 15-26.

On dissout du bromure d'éthyle dans le bromocamphène en dissolution dans l'éther anhydre. La réaction qui tend à se bloquer ne peut ainsi s'arrêter et s'entretient par la formation continue de $\overset{Br}{\underset{C^2H^5}{Mg}}$, lequel n'est pas gênant dans la suite des opérations. Le magnésium disparaît peu à peu. On fait passer un courant de CO^2 sec et l'on obtient un mélange d'acide en C^{11} et d'acide propionique. La constitution du bromocamphène se trouve encore affirmée par cette expérience. Le bromocamphène est le bromure de l'alcool énolique hypothétique correspondant à l'aldéhyde camphénylanique; le chlorocamphène en est le chlorure.



On a identifié l'acide de synthèse ainsi obtenu avec l'acide issu de l'oxydation par le bichromate + acide sulfurique de l'alcool et de l'aldéhyde en C^{11}. L'acide pouvant être dégradé jusqu'à la camphénylone, les rapports de tous ces corps se trouvent parfaitement établis.

Il n'y a pas que du magnésien formé dans cette action du magnésium sur le bromocamphène. Comme cela est déjà bien connu, le magnésium réagit sur les molécules

lourdes halogénées à la façon du sodium dans la réaction de Würtz. Ainsi, par exemple, le chlorure de benzyle donne à côté du dérivé magnésien normal, le dibenzyle

$$C^6H^5 - CH^2 - \boxed{Cl \quad Mg \quad Cl} - CH^2 - C^6H^5,$$

d'où

$$MgCl^2 \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Nous avons obtenu, par application du même processus, un déhydroditerpène en C^{20}

$$C^{10}H^{15} - \boxed{Br \quad Mg \quad Br} - C^{10}H^{15},$$

d'où

$$MgBr^2 \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C^{10}H^{15} \\ | \\ C^{10}H^{15} \end{array}$$

Nous avons essayé de faire le magnésien du chlorure d'alcool en C^{11} dans les conditions précisées plus haut par Barbier et Grignard (*loc. cit.*). La réaction chauffe, il y a apparence de copulation. Par traitement au gaz carbonique sec, à froid, on n'obtient, après le traitement classique, aucune trace d'acide en C^{11}. Les portions neutres distillées contiennent un produit bien défini, à point d'ébullition élevé et que l'analyse détermine comme un dérivé provenant du doublement du radical $C^{11}H^{17}$. La chose est confirmée par l'application au chlorure d'alcool C^{11} de la réaction de Würtz. En solution éthérée, à température ordinaire, il y a, en quelques jours, précipitation de Na Cl. Après traitement des éthers et distillation, on trouve un produit identique, comme point d'ébullition et densité, à celui que nous avait donné le magnésium. Donc il ne se forme pas de dérivé magnésien.

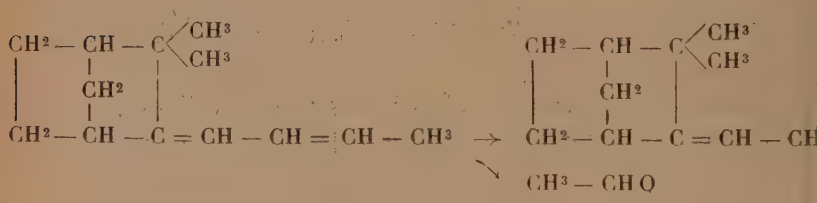
Le chlorocamphène ne nous a pas donné de dérivé magnésien. Pour terminer cet exposé général, nous dirons quelques mots de phénomènes d'oxydation spontanée que nous avons observés sur les carbures diéthyléniques dérivés de l'aldéhyde en C^{11} et sur un éther-oxyde de l'alcool en C^{11}.

Les carbures diéthyléniques décrits n'ont qu'une existence éphémère, ils se scindent par une autoxydation lente.

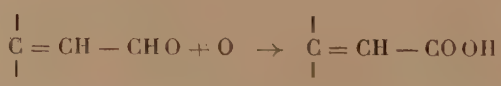
La lumière semble favoriser cette destruction et l'accélère certainement, mais elle n'est pas nécessaire pour la provoquer. Des produits conservés dans l'obscurité se sont altérés de même.

Dans tous les cas, il se fait tout d'abord les deux aldéhydes.

Si l'on abandonne longtemps les produits autoxydés, l'oxydation tend vers les acides. Ecrivons, par exemple, l'autoxydation du carbure en C^{13} :



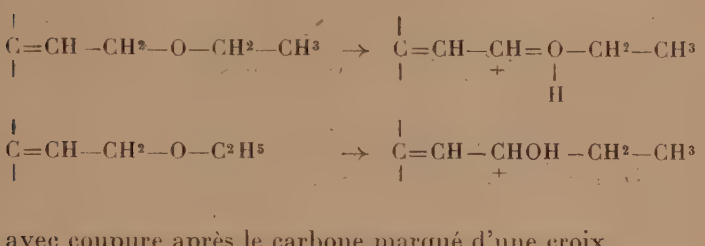
Puis



L'éther oxyde mixte de l'alcool C^{11} et de l'alcool éthylique s'autoxyde aussi, mais plus lentement en aldéhyde et acide C^{11} d'une part et acide acétique d'autre part. L'acide C^{11} obtenu dans ce cas est particulièrement pur.

Pour comprendre cette réaction, il faut admettre :

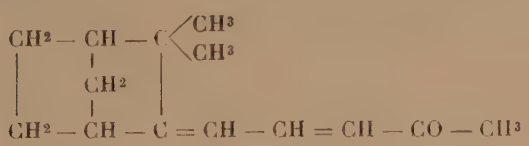
1° soit une formule oxonique; 2° soit une énolisation particulière préalable :



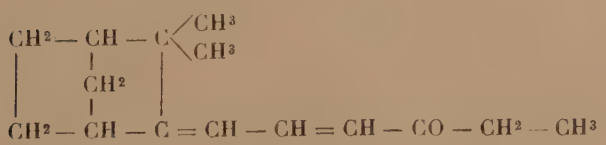
avec coupure après le carbone marqué d'une croix.

Par condensation de l'aldéhyde en C^{11} avec l'acétone et avec la méthyléthylcétone, nous avons obtenu deux cétones diéthyléniques, à noyau camphénique. La seconde est une cétone sesquiterpénique dont la préparation constitue la première synthèse de ce genre.

Nous n'avons étudié ces cétones qu'au point de vue de l'oxydation bichromatique et de l'oxydation par les hypochlorites. Bien qu'elles possèdent deux liaisons éthyléniques carbone-carbone, et une liaison double carbone-oxygène, elles ne se prêtent pas, dans ces conditions, à la dégradation. C'est là une conséquence de la loi de Thiele : valences complémentaires; les trois liaisons sont en effet conjuguées et le système se trouve ainsi considérablement renforcé.

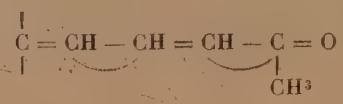


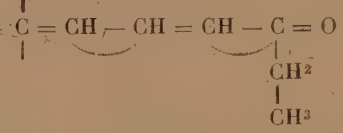
Cétone C^{14}.



Cétone C^{15}.

Voici le développement de leur chaîne latérale, avec les liaisons complémentaires en pointillé :





En remarque générale, nous voyons que l'acide éthylénique en C^{11} est l'aboutissant normal de presque toutes nos oxydations ou ménagées par voie chimique, ou spontanées. Beaucoup des corps homoterpéniques décrits dans ce travail sont isomères des produits de dégradation du santalol de l'essence de santal, ou même des constituants de cette essence. Semmler a montré dans un travail d'une continuité remarquable que les santalols dérivent d'un noyau très voisin de celui du camphène, mais plutôt tricyclique et en dérivation de l'un des CH^3 gemmés. Notre série est parallèle à celle-là. *Il est d'ailleurs intéressant de constater, c'est un des résultats que nous avons atteint, que nulle dérivation n'a été obtenue jusqu'à présent dans la molécule du camphène, sans transposition, en dehors du groupe méthylénique.*

(*A suivre.*)

ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS DANS LA SÉRIE DU CAMPHÈNE

(*suite et fin*);

PAR M. G. LANGLOIS.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

CHAPITRE I.

Halogénation du camphène.

a. — BROMOCAMPHÈNE OU CAMPHÉNYLIDÈNE-6-BROMOMÉTHANE.

Le camphène employé dans toutes les dérivations avait les constantes physiques suivantes :

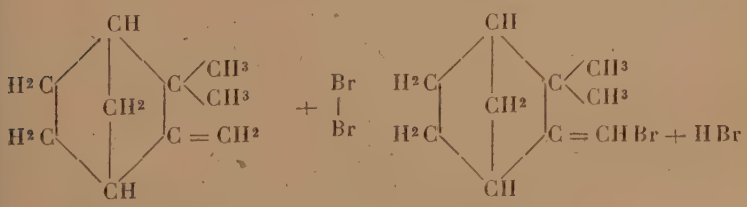
$$P.E_{n} = 158^{\circ}\text{-}160^{\circ},$$
$$\alpha_{D} = +58^{\circ},2,$$
$$P.F. = 42^{\circ}.$$

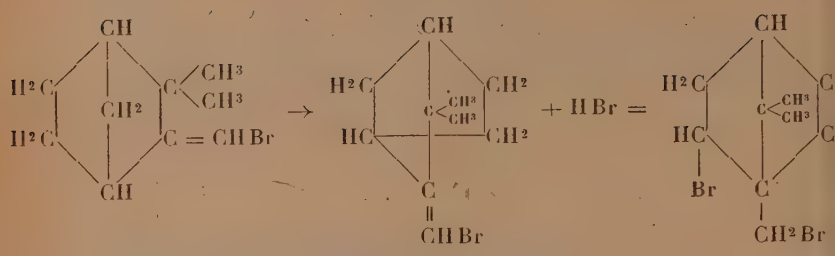
Préparation de l'Ω-bromocamphène. — Nous avons préparé le bromocamphène par l'action du brome sur le camphène en solution dans l'éther anhydre. On refroidit une solution de 136g de camphène dans 100g d'éther. On fait couler peu à peu 160g de brome distillé pur et sec. Le brome se dissout pour former le bromhydrate de bromure de camphène (du type camphre transposé).

La réaction se fait en deux phases :

1° $$Br^{2} + C^{10}H^{15}H = C^{10}H^{15}Br + HBr,$$

2° $$C^{10}H^{15}Br + HBr = C^{10}H^{16}Br^{2}.$$





Ω-Bromocamphène. Dibromocamphène de transposition.

Le produit de la réaction est du dibromocamphène presque pur, ce dont on peut se rendre compte par la distillation dans le vide. Il ne faut distiller que de petites quantités à la fois, car ce produit est très peu stable et tend à se décomposer en HBr et $C^{10}H^{15}Br$. Pour préparer le bromocamphène on traite le produit brut obtenu par 200g de diméthylaniline à 180° pendant 5 heures. On laisse refroidir; il y a dans le fond du ballon une couche solide de bromhydrate de la base, constituant une masse vitreuse soluble dans l'eau.

$$C^{10}H^{15}Br.HBr + C^6H^5 - N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

$$= C^{10}H^{15}Br + \left(C^6H^5 - N\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)HBr.$$

On lave à l'eau chlorhydrique qui dissout la base et son bromhydrate, on dissout dans l'éther, on sèche au sulfate de soude anhydre et l'on distille dans le vide. Après une légère tête de distillation contenant du camphène, on obtient le bromocamphène de

$$P.E_{15} = 115°\text{-}120°,$$

$$P.E_{n} = 225°\text{-}226°,$$

$$D_{15} = 1,265,$$

$$\alpha_D = +68,85.$$

Combustion et analyse du bromocamphène (de la diméthylaniline). — Matière, $0^g,2400$; CO^2, $0^g,4888$; H^2O, $0^g,1580$.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	55,5	55,8
H »	7,2	6,9

Dosage du brome par la méthode de Baubigny et Chavanne. — Matière, $0^g,111$; AgBr, $0^g,932$, soit en brome $0^g,0409$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}Br$.
Br pour 100	36	37,2

Recherche de la constitution du bromocamphène. — Nous avons établi la constitution du bromocamphène par deux procédés différents d'oxydation et par la transformation en un magnésien qui, par l'action de l'acide carbonique anhydre, donne après traitement par de l'acide sulfurique dilué et froid un acide éthylénique en C^{11}. Cet acide est un Ω dérivé du camphène et peut être dégradé par oxydation permanganique en camphénylone et acide oxalique. Nous verrons qu'il est identique avec l'acide camphénylidène éthanoïque préparé à partir du camphénylidène éthanol ou du camphénylidène éthanal :

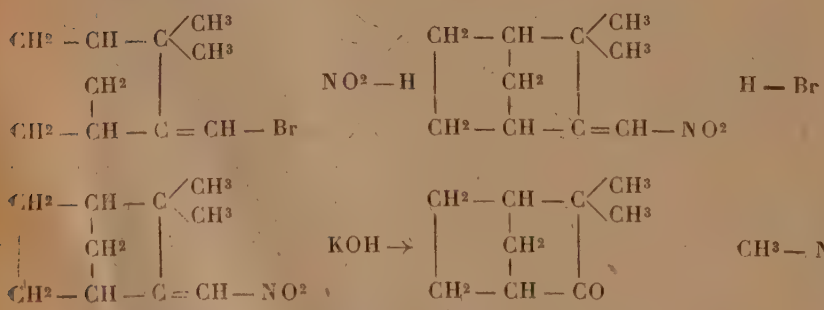
1° *Oxydation aux vapeurs nitreuses.* — On dissout 50^g de $C^{10}H^{15}Br$ dans 50^g d'éther de pétrole léger. On sature de vapeurs nitreuses à froid en opérant dans les conditions données par Komppa pour la préparation de la camphénylone [1]. Les vapeurs nitreuses sont produites par action du cuivre sur l'acide nitrique à 30° B. On fait cette saturation à plusieurs reprises, en laissant à chaque fois en repos à froid. Après plusieurs heures de contact, on traite à reflux par un excès de potasse alcoolique. On entraîne

---

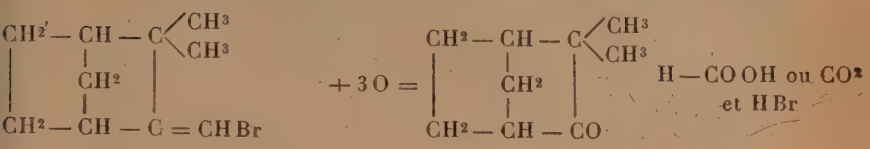
[1] Komppa, *Sur la camphénylone* (*Annalen*, t. 366, p. 71; *Centralblatt*, t. II, 1909, p. 214; t. I, 1912, p. 1829).

à la vapeur d'eau, on sature le distillat par du sel et l'on extrait à l'éther. Le rendement est faible, il y a beaucoup de résines; on distille l'éther, puis le produit. La fraction qui bout de 180° à 190° est soumise à l'action de la semicarbazide. On obtient facilement la semicarbazone cristallisée de la camphénylone qu'une ou deux cristallisations dans l'alcool dilué amènent à un état de pureté suffisant (P. F. = 223°-224°). On confronte avec de la camphénylone type. Pas d'abaissement du point de fusion, d'où identité; les eaux contiennent du brome et précipitent la solution de nitrate d'argent.

2° *Oxydation au permanganate de potassium.* — On oxyde à la température de 50°-60°, 20g de bromocamphène avec une solution contenant 30g de MnO^4K dans 750g d'eau. Le permanganate se décompose avec formation de MnO^2. Il se développe une nette odeur de camphénylone. Les eaux contiennent HBr (à l'état de sel de potassium) et précipitent par NO^3Ag. On distille à la vapeur d'eau, on épuise à l'éther, on distille l'éther et l'on fait la semicarbazone sur la fraction 180°-200°. (P. F. 223°-224°). Pas d'abaissement à la confrontation avec du produit type. Nous exprimons ces faits par les schémas suivants :



Voir Lipp : Nitrocamphène (*loc. cit.*).



(d'après la réaction d'oxydation

$$2\,MnO^4K = K^2O + 2\,MnO^2 + O^3).$$

Magnésien du bromocamphène. — Le bromocamphène étant constitué comme l'Ω-bromostyrolène devait donner un dérivé magnésien, ce que l'expérience a confirmé. On met dans un ballon bien sec 34g de magnésium (plus d'un atome-gramme). On recouvre d'éther anhydre et l'on amorce la réaction magnésienne avec quelques grammes de bromure d'éthyle; puis on pèse 30g de C^2H^5Br qu'on dissout dans 500g d'éther anhydre ainsi que 215g de bromocamphène (1mol). La réaction se fait très bien, à douce température, sans chauffer. Mais il reste du magnésium; en effet, il se fait une autre réaction qui emploie moins de magnésium, 1 atome seulement pour 2 molécules de bromure organique.

$$Mg + 2\,C^{10}H^{15}Br = MgBr^2 + C^{10}H^{15} - C^{10}H^{15}.$$
(déhydrodicamphène).

On carbonate à froid par du CO^2 bien desséché et lentement, puis on traite à la glace pilée et à l'acide sulfurique dilué, on lave l'éther à l'eau, puis à la soude qui transforme en sel de soude l'acide qu'on présume s'être formé. Les eaux de soude sont acidifiées par l'acide chlorhydrique dilué. On remarque un louche et un précipité cristallin qu'on épuise à l'éther. L'éther est lavé copieusement à l'eau pour éliminer le plus possible l'acide propionique provenant de la carbonatation du magnésien du bromure d'éthyle. On traite une deuxième fois la solution éthérée par la soude qu'on reprécipite à l'acide dilué. L'acide

organique est essoré, desséché sur le filtre et recristallisé dans l'alcool. Rendement 40g environ. Point de fusion du produit brut de 115° à 120°.

Après une cristallisation dans l'alcool, il fond à 124°-125°. Celui qui reste dans les eaux mères à 122°-124°.

Combustion. — Matière, 0g,1200; CO^2, 0g,3233; H^2O, 0g,1001. Pour $C^{10}H^{15}.COOH$ ou $C^{11}H^{16}O^2 = 180$.

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	73,4	73,33
H »	9,2	8,88

L'éther lavé à la soude est lavé à l'eau puis séché au sulfate de soude anhydre; on concentre la solution éthérée sans distiller le solvant à fond et on laisse en repos pendant quelques heures. Il se précipite au sein de l'éther un produit solide d'aspect cristallin; on filtre et on lave la poudre cristalline à l'éther froid. On obtient des cristaux qui essorés sur plaque sont parfaitement blancs et brillants. Ces cristaux sont peu solubles dans l'éther et à peu près insolubles dans l'alcool, sublimables. Ils se dissolvent très bien dans le chloroforme qui donne de très beaux cristaux. Fondus, ils constituent un liquide clair comme de l'eau. Point de fusion très net : 181°.

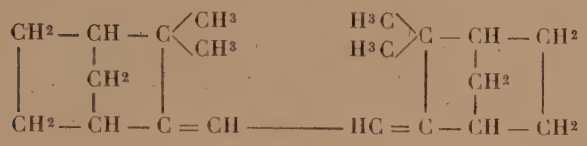
Ce produit est le dimère du radical monovalent $C^{10}H^{15}$. Nous le nommerons *déhydrodicamphène* ou *dicamphénylidène-éthane.*

Combustion. — Matière, 0g,1220; CO^2, 0g,3967; H^2O, 0g,1210.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{30}$.
C pour 100.....	88,6	88,8
H »	11,01	11,1

Cette matière est difficile à brûler. (On a fait passer de l'oxygène après la combustion pendant quelques heures.)

Formule développée.



Cette constitution découle de celle, bien définie, du bromocamphène générateur.

Propriétés chimiques. — Produit très stable et ne s'oxydant pas au MnO^4K en solution aqueuse, à l'état de camphénylone.

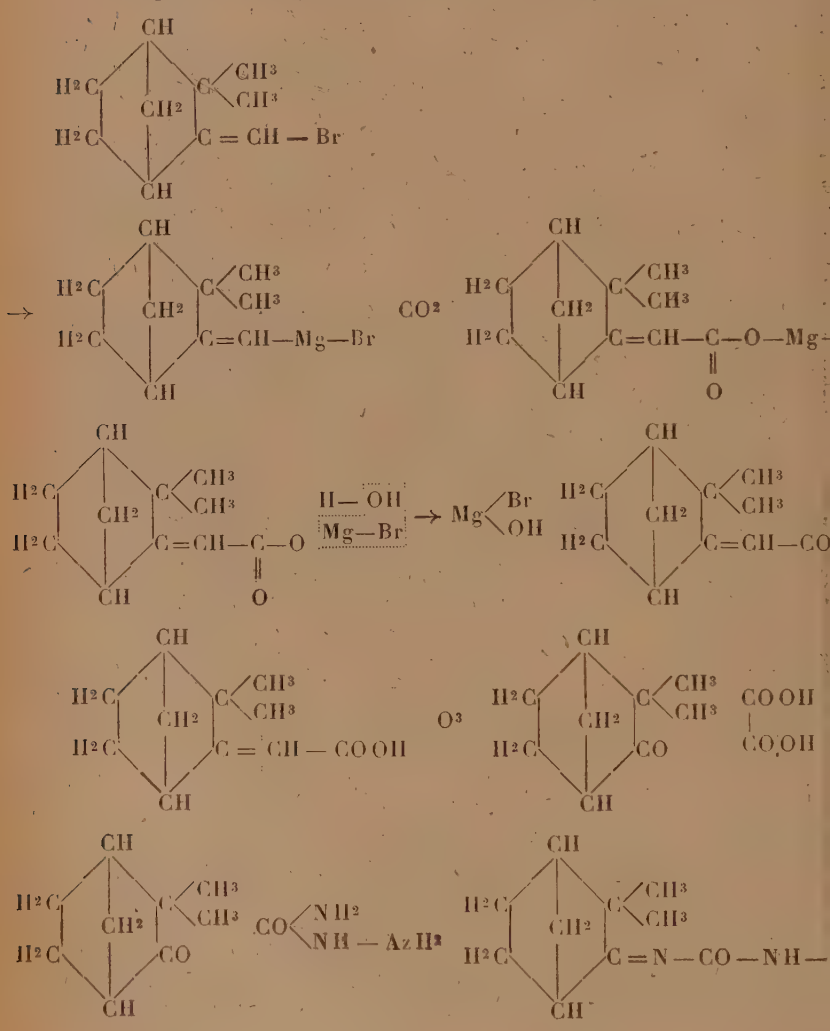
Dégradation de l'acide en C^{11} par oxydation permanganique. — L'oxydation est faite à froid sur le sel de soude de l'acide. On opère sur 10^g d'acide qu'on dissout dans une quantité équimoléculaire de soude. On fait tomber peu à peu une solution de 17^g de MnO^4K au $\frac{1}{100}$ dans le sel de soude dissous dans 1000^g d'eau. On entraîne la camphénylone présumée à la vapeur d'eau et l'on sale le distillat avant de l'extraire à l'éther. On a soin d'employer de l'éther purifié sans aldéhyde. On distille lentement l'éther et sur le résidu on fait la semi-carbazone.

Cétone	2^g
Chlorhydrate de semi-carbazide	2
Acétate de soude	4

On dissout les deux sels dans le moins d'eau possible; on ajoute quelques gouttes d'alcool et l'on agite vigoureusement. Au bout d'un ou deux jours, la substance forme un magma cristallin. On filtre, on lave abondamment à l'eau distillée pour dissoudre les substances minérales. On cristallise deux fois dans l'alcool un peu dilué (P. F. = 223°-224°).

Si l'on confronte avec la semicarbazone d'une camphénylone type, on n'obtient pas d'abaissement du point de fusion. Identité.

Nous exprimerons ces faits par les formules de dérivation qui suivent :



Les eaux d'oxydation, débarrassées de la camphénylone par entraînement, sont filtrées à chaud pour séparer le bioxyde de manganèse formé. On acidifie avec de l'acide acétique et l'on recherche l'acide oxalique au moyen d'une solution d'acétate de calcium qu'on ajoute à chaud. Le précipité cristallin obtenu est filtré, lavé abondamment à l'eau chaude, séché et détaché du filtre.

Identification de l'acide oxalique. — 1° On acidule quelques grammes du précipité par de l'acide sulfurique dilué; on chauffe au bain-marie et l'on fait couler dans le tube à essai quelques centimètres cubes de liqueur de permanganate dilué. La décoloration a lieu avec un dégagement abondant de CO^2.

2° Par calcination. Le produit obtenu par calcination dans un creuset du précipité d'oxalate présumé foisonne aux acides dilués; il est nettement alcalin à la phtaléine. C'est un mélange de carbonate de chaux et de chaux.

Étude de la stabilité du bromocamphène. — La dégradation du bromocamphène nous ayant permis la détermination de sa structure, ainsi d'ailleurs que la synthèse d'un acide éthylénique en C^{11} susceptible de se dégrader lui-même en camphénylone en C^9, nous avons été naturellement amené à comparer ses propriétés à celle du camphène générateur.

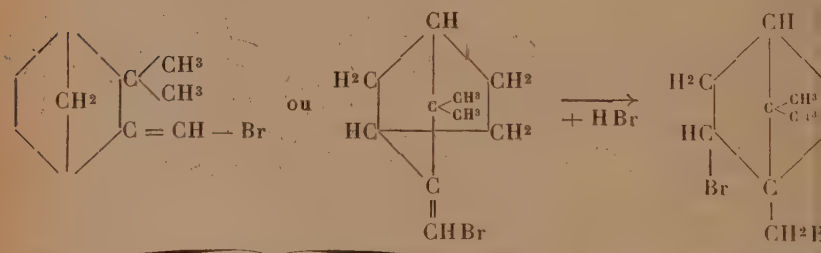
Nous avons pensé tout d'abord à le transformer en camphre Ω bromé par oxydation bichromatique.

Oxydation du bromocamphène au mélange de Beckmann. — On chauffe (vers 100°) :

Bromocamphène	60^g
Bichromate de soude	55
Acide sulfurique à 53°B	200
Eau	600^{cm^3}

On agite pendant quelques heures; le bromocamphène reste inerte et les eaux de chrome n'accusent pas de réduction. On décante, on sèche au sulfate de soude et l'on distille dans le vide. Le point d'ébullition est de 113° sous 15^{mm} et la densité à 15° de 1,265.

Nous nous trouvions en présence d'un cas très curieux de stabilisation d'une molécule instable, déterminée par une substitution. Il s'agissait de se rendre compte si les autres agents de transposition, les hydracides par exemple HBr, HCl réagiraient ou non. Nous avons donc répété l'expérience de Semmler [1] et fait passer un courant de HBr dans du bromocamphène. Il y a échauffement et des cristaux ne tardent pas à se séparer. On essore et cristallise dans l'alcool (P. F. = 90°-91°). C'est bien le dibromocamphène que nous formulerons, d'après nos données sur le bromocamphène, autrement que l'auteur allemand. En observant la numération de Bredt, c'est le 2-bromo-Ω-bromocamphane.

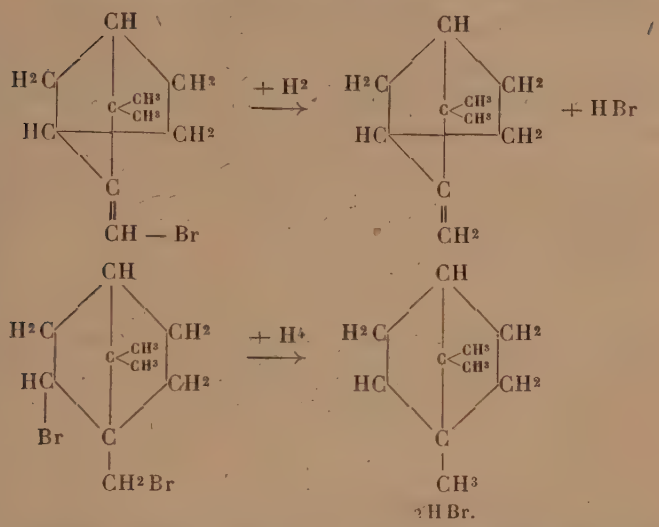


Type camphène. Type camph

Ces schémas sont fondés sur l'expérience. Semmler par réduction du bromocamphène a obtenu le camphène et, par réduction du dibromocamphène, le camphane du camphre.

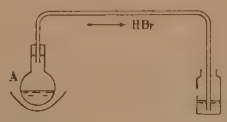
---

[1] *Berichte*, t. XXXIII, 1900, p. 3420-3432; *Centralblatt*, t. II, 1900, p. 181.



Semmler prétend que le dibromocamphène est très stable. Cette affirmation n'est pas exacte. Il suffit, en effet, de le distiller dans le vide pour en détruire une partie et la destruction est totale si l'on chauffe le dibromocamphène sous la pression atmosphérique. Nous avons, dans une très simple expérience, établi la réversibilité de la réaction.

$$C^{10}H^{16}Br^2 \rightleftharpoons C^{10}H^{15}Br + HBr.$$

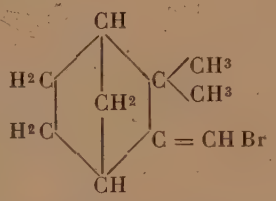


$C^{10}H^{16}Br^2$. $C^{10}H^{15}Br$.

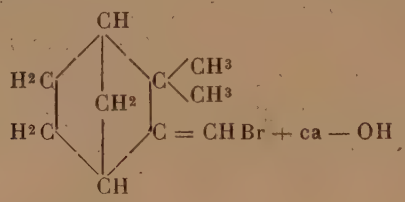
En A, on chauffe du dibromocamphène vers 200°. Il se décompose en HBr et bromocamphène. L'acide bromhydrique dégagé est employé à saturer du bromocamphène.

Toutes les données précédentes assignent au bromocamphène la formule C = CH Br. Il nous apparaît donc comme un bromure d'énol. C'est l'éther bromhydrique de

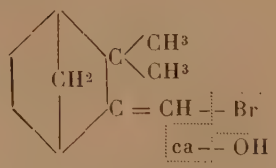
la forme énolique de l'aldéhyde camphénylanique et nous avons essayé de le démontrer expérimentalement, jusqu'à présent sans succès. Nous avons pensé pouvoir opérer la saponification avec un saponifiant doux, la chaux sous pression. Nous devions obtenir du bromure de calcium. En réalité nous avons retrouvé le bromocamphène inaltéré après une chauffe de quelques heures à 200° sous 20^{kg} de pression.

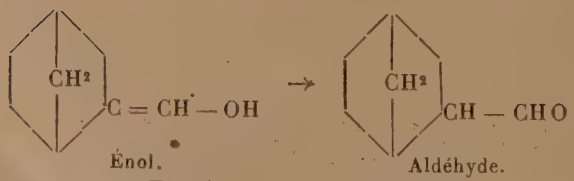


Il sera peut-être possible de réaliser autrement cette transformation qui, théoriquement, s'exprime par les formules suivantes :



Posons : ca = $\frac{1}{2}$ Ca.





Énol. Aldéhyde.

Transformation non réalisée.

Nous avons essayé de débromer au moyen des magnésiens dont l'éther en excès a été distillé sous la pression atmosphérique, puis dans le vide. Le bromure de phénylmagnésium nous a donné un produit qui contenait une certaine proportion de phénylcamphène

$$PE_n = 220^\circ\text{–}227^\circ,$$
$$D_{15} = 1025,$$

le produit était encore bromé.

Le magnésien de l'iodure de méthyle dans les mêmes conditions nous a donné une réaction inattendue; il s'est formé du cymène selon le schéma suivant :

$$C^{10}H^{15}Br + CH^3 - Mg - I = C^{10}H^{14} + CH^4 + Mg\begin{cases} I \\ Br \end{cases}.$$

Nous n'avons pas étudié à fond ces réactions.

Chloruration du bromocamphène. — Semmler a préparé, par action du brome sur le bromocamphène, le tribromocamphène.

Nous avons complété son travail par la préparation du dérivé dichloré du bromocamphène. On fait passer un courant de chlore sec dans une solution refroidie de 50^g de $C^{10}H^{15}Br$ dans 50^g d'éther. La solution jaunit légèrement et, si l'on insiste, il y a des vapeurs de HCl indiquant de la substitution.

Le produit brut de la réaction débarrassé par distillation du solvant n'est pas cristallisable. On enlève une fraction de tête bouillant avant 140° sous 10^{mm}. Les fonds non distillés cristallisent. On refroidit, on essore les cristaux sur plaque poreuse, puis on purifie par cristallisation dans l'alcool. Les cristaux essorés fondent à 74°.

Analyse (Baubigny et Chavanne).

Dosage du chlore et du brome (P. M. = 286). — Matière, $0^g,2565$; AgBr + AgCl, $0^g,4266$: après transformation, $0^g,3876$ (différence, $0^g,039$).

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}BrCl^2 = 286$.
Cl pour 100	25,22	24,82
Br »	27,32	27,97
S =	52,54	52,79

Nous avons X le poids du brome d'après la formule

$$\frac{X}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798,$$

$$P - P' = 0,039,$$

d'où

$$X = 0,039 \times 1,798 = 0,0701,$$

$$AgBr = 0,1647,$$

$$AgCl = 0,2619,$$

$$Cl = 0,0647.$$

Action de l'acide chlorhydrique. — 1° On prend 50g de bromocamphène qu'on sature à la température ordinaire d'acide chlorhydrique sec; la saturation est vite atteinte, c'est une simple solubilisation, sans combinaison. Il n'y a pas de dégagement de chaleur. On distille le produit de la réaction dans le vide.

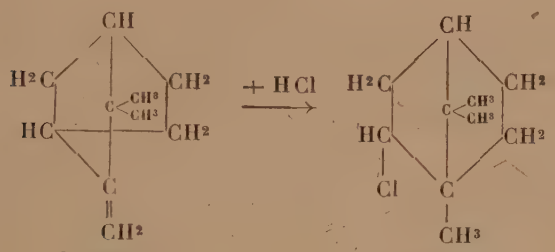
$$P.E_{15} = 115°,$$

$$D_{15} = 1265.$$

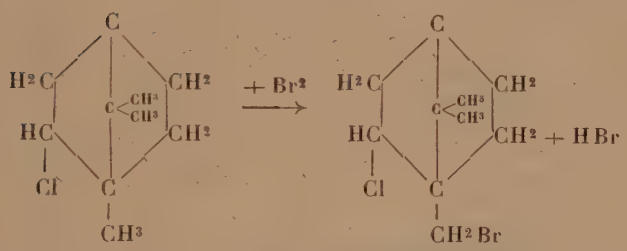
C'est du bromocamphène inaltéré. Voici donc une action de l'acide chlorhydrique toute différente de celle de l'acide bromhydrique et du même ordre que l'oxydation au bichromate + acide sulfurique. L'acide chlorhydrique ne s'additionne pas sur la double liaison qui a de singulières propriétés et il ne peut détruire l'édifice stabilisé par la substitution bromée. Une preuve que le chlorhydrate de bromocamphène ne peut exister, c'est la méthode de préparation du bromocamphène donnée par Junger et Klages [1] qui font réagir Br sur $C^{10}H^{16}HCl$

[1] Junger et Klages, *Berichte*, t. XXIX, p. 544.

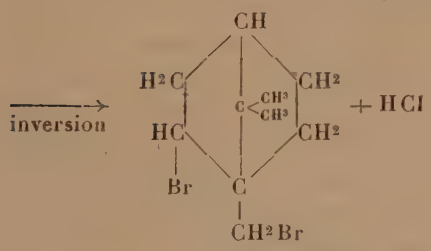
et qui traitent ensuite par de la quinoléine. Godlewski [1] a remarqué que dans cette réaction il se fait $C^{10}H^{16}Br^2$, le dibromocamphène avec départ de HCl. Nous l'expliquons ainsi d'après notre théorie :



Camphène. Chlorhydrate.



Chlorhydrate instable bromé.



Bromhydrate stable.

Deuxième essai, à chaud. — On dissout 100g de bromocamphène dans 100g d'acide acétique et l'on fait passer un courant de HCl en chauffant au bain-marie vers 100°.

---

[1] Godlewski, *Berichte*, t. XXXII, p. 2303.

Le courant d'acide chlorhydrique passe pendant trois heures. On précipite par l'eau qui dissout l'acide acétique, on épuise à l'éther, on lave l'éther à l'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, on sèche au sulfate de soude, on distille l'éther et l'on rectifie le résidu dans le vide.

Première fraction. — Bromocamphène inaltéré : 90°-115° sous 15^{mm}.

Deuxième fraction. — Mélange : 115°-140° sous 15^{mm}.

Troisième fraction. — 140°-150° sous 15^{mm}; cristallise.

On fait cristalliser la dernière fraction dans l'alcool et l'on obtient de beaux cristaux brillants, fondant à 90°. On fait cristalliser une deuxième fois, même point de fusion; on confronte avec du dibromocamphène fondant à 90° et de même aspect et mêmes propriétés : solubilité faible dans l'alcool. Il n'y a point d'abaissement du point de fusion. Le produit obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bromocamphène est du dibromocamphène. C'est là une réaction très inattendue. Aussi vérifions-nous :

1° La pureté du bromocamphène. Par rectification nous nous assurons qu'il ne contient pas de dibromocamphène et nous laissons par surcroît de précaution des fonds, pour recommencer l'essai sur des têtes de distillation. Le résultat est le même, nous obtenons du dibromocamphène cristallisé. Nous mettons alors en doute la pureté de notre acide chlorhydrique. Nous précipitons à l'état d'halogénure d'argent et faisons passer un courant de chlore au rouge sombre. Pas de différence de poids, donc HCl ne contient pas de HBr.

2° On prend de l'eau de chlore qu'on agite au $CHCl^3$: coloration jaune de chlore. On mélange avec l'acide chlorhydrique suspect, la coloration est plus faible par dilution. On ajoute de l'eau de chlore à de l'acide bromhydrique au $\frac{1}{1000000}$ et l'on agite au $CHCl^3$, coloration jaune

nettement plus foncée. On perçoit déjà une coloration par mélange de l'eau de chlore avec HBr. En ajoutant l'acide chlorhydrique suspect, pas d'intensité plus grande de coloration. Nous en concluons à l'absence de HBr ou de Br dans notre acide chlorhydrique. Il faut admettre qu'à chaud, l'acide chlorhydrique chasse catalytiquement l'acide bromhydrique du bromocamphène. Le radical $C^{10}H^{14}$ libéré se résinifie, l'acide bromhydrique se fixant sur du bromocamphène inaltéré :

$$nC^{10}H^{15}Br + nHCl = nHBr + HCl + (C^{10}H^{14})^n,$$
$$C^{10}H^{15}Br + HBr = C^{10}H^{16}Br^2.$$

Acétylation du bromocamphène. — Nous avons comparé expérimentalement les vitesses d'acétylation du camphène et du bromocamphène.

Camphène.

100g d'acide acétique.
2g,5 d'acide sulfurique.
100g de camphène.

On chauffe au bain-marie pendant 5 heures, on lave à l'eau, sèche et distille dans le vide.

Rendement : 100g d'acétate d'isobornyle

P. E_{10}=100°-105° et D_{15}=0,984.

Bromocamphène.

100g d'acide acétique.
2g,5 d'acide sulfurique.
100g de camphène bromé.

On chauffe au bain-marie pendant 5 heures. Il y a beaucoup de résines (action de l'acide sulfurique, provoquant un départ de HBr). On distille dans le vide une première fois pour séparer les résines. Le produit a une densité un peu plus forte que le bromocamphène

D_{15} = 1275.

On redistille :

1° Forte fraction 115° sous 15mm, D_{15} = 1260, qui est du bromocamphène;

2° 10g environ bouillant de de 145° à 150° sous 15mm, probablement du bromoacétate.

Ainsi donc l'acide acétique se fixe, mais très péniblement; nous n'osons conclure qu'il s'agit bien de l'acétate d'isobornyle Ω bromé, à cause de l'action décomposante de $SO^4 H^2$ sur le bromocamphène. Même si l'on admet cette possibilité, on voit que l'acétylation est considérablement gênée par le substituant bromé.

b. — Chlorocamphène ou camphénylidène-6-chlorométhane.

Il règne une certaine confusion sur la question des chlorocamphènes. Ceux dont parle Beilstein ont été surtout préparés à partir du chloro-camphre par action de la quinoléine. La constitution de ces corps n'a pas été élucidée et nous ne nous en occuperons pas. Semmler a chloré le camphène en solution acétique et a pensé préparer à côté du trichlorocamphène du dichlorocamphène qu'il considérait comme l'analogue du dibromocamphène, c'est-à-dire comme un chlorhydrate du type camphre. Nous avons préparé le chlorocamphène substitué et montré qu'il ne se chlorhydrate pas. C'est la raison pour laquelle sa préparation est difficile, beaucoup plus difficile que celle du bromocamphène. Ce dernier se trouve protégé contre la tribromuration parce qu'il fixe HBr pour donner le dibromocamphène.

Le chlorocamphène ne se chlorhydratant pas, mais fixant facilement du chlore, on s'explique que le trichlorocamphène se forme en quantité massive dès qu'on sature de chlore. Il faut ne chlorer qu'une partie du camphène si l'on veut isoler le monochlorocamphène. Voici donc notre mode opératoire.

On dissout 500g de camphène dans 250g d'éther et l'on fait passer un lent courant de chlore sans que le poids fixé dépasse 130g à 140g Cl. On distille le solvant, puis on rectifie dans le vide. On prend la fraction 50°-110° sous

10^{mm}. C'est un mélange de camphène, de chlorocamphène et de chlorhydrate de camphène. Voici en effet ce qui se passe vraisemblablement (abstraction faite des dérivés polychlorés) :

$$\begin{array}{lcl} C^{10}H^{15}H + Cl^2 & = & C^{10}H^{15} - Cl + \cancel{HCl} \\ C^{10}H^{16} + \cancel{HCl} & = & C^{10}H^{17} - Cl \\ \hline 2C^{10}H^{16} + Cl^2 & = & \underset{\text{Chloro.}}{C^{10}H^{15} - Cl} + \underset{\text{Chlorhydrate.}}{C^{10}H^{17}Cl} \end{array}$$

On rectifie à nouveau pour séparer le camphène et l'on obtient un corps bouillant de 95° à 105° qui paraît homogène. Il est liquide, mais c'est un mélange qui se révèle bien tel après réaction de la diméthylaniline.

On chauffe 100^g du mélange précédent, au bain d'huile, pendant 5 heures, à 180°-190° avec 50^g de diméthylaniline. On laisse refroidir. Le ballon contient un fond solide colloïdal de chlorhydrate de diméthylaniline, dont on sépare le liquide. On lave à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau, on sèche. On rectifie, on obtient deux fractions :

1° Vers 50°-60° sous 15^{mm}, fraction cristallisable : camphène;

2° Vers 95°-98° sous 15^{mm}, liquide : chlorocamphène.

Ce point correspond au chlorocamphène sensiblement pur. On rectifie une seconde fois et l'on obtient un corps de constantes suivantes :

$$P.E_{15} = 95°\text{-}98°,$$
$$D_{15} = 1016\text{-}1017,$$
$$\alpha_D = +37.$$

Si les rectifications et lavages ont été bien faits, un tel produit ne *réagit absolument pas* sur l'acide chlorhydrique gazeux et sec.

ANALYSE DU CHLOROCAMPHÈNE.

Combustion.. — Matière, $0^g,1370$; CO^2, $0^g,3526$; H^2O, 0,1095.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl=170,5$.
C pour 100.....	70,18	70,3
H »	9,1	8,79

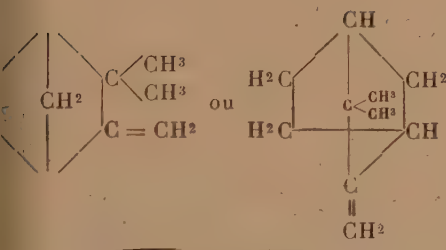
Dosage du chlore (Baubigny et Chavanne). — Matière, $0^g,1000$: AgCl, $0^g,0815$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl$.
Cl pour 100.....	20,1	20,8

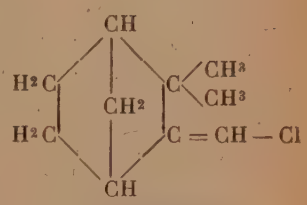
Recherche de la constitution du chlorocamphène. — On dissout 40^g de MnO^4K dans 1000^g d'eau. On introduit la solution dans un appareil pourvu d'une bonne agitation et l'on ajoute en une seule fois 20^g de chlorocamphène. On chauffe extérieurement vers 80° et l'on agite pendant 10 heures. Le permanganate est complètement détruit. On entraîne à la vapeur d'eau, on sale le distillat, on épuise à l'éther pur et l'on distille l'éther. Sur le résidu, on fait la semi-carbazone. On agite avec un mélange aqueux de 8^g de chlorhydrate de semicarbazide et 16^g d'acétate de soude. On ajoute un peu d'alcool. Au bout d'un jour de contact, les cristaux apparaissent; après trois jours, la couche huileuse est prise en masse. On filtre, écrase sur porcelaine poreuse et recristallise dans l'alcool deux fois (P.F. = 223°-224°). C'est bien la semicarbazone de la camphénylone.

Dans les eaux dont on prélève une partie aliquote, qu'on acidifie à l'acide nitrique pur, on précipite du chlorure d'argent. La constitution ne fait plus de doute, le chlore se trouvait sur un rameau qui s'est détaché.

Formules des dérivations.

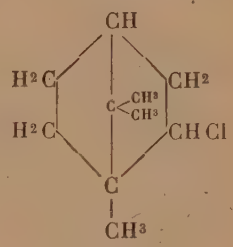


Camphène.

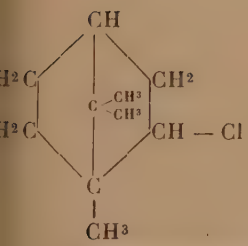


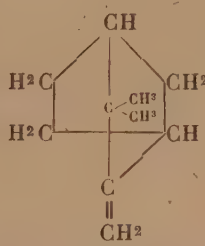
Chlorocamphène

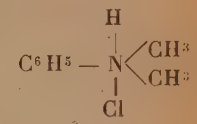
Cl



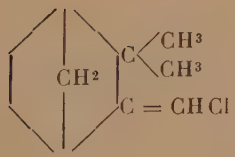
Chlorhydrate de camphène.



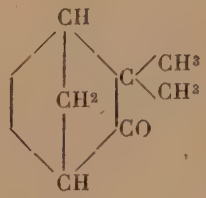




Oxydation.



→ CO^2 HCl



Oxydation bichromatique. — On chauffe 28^g de chlorocamphène au bain-marie en agitant fortement avec : 100^g d'acide sulfurique à 53° B. étendus à 400^{cm^3} et 30^g de bichromate de soude.

On agite pendant quelques heures. Puis on décante et l'on rectifie dans le vide; le produit obtenu bout de 95° à 100° sous 10^{mm}. La densité est de 1016 à 15°. C'est du chlorocamphène non transformé. Donc, pas de transposition au type camphre.

Action de H Cl *sec.* — On fait passer dans 30^g de chloro bien pur un courant de H Cl sec. On ne remarque ni élévation de température, ni augmentation de poids. Par rectification, le produit chlorhydraté accuse les mêmes constantes que le produit initial. L'acide chlorhydrique ne se fixe donc pas et *il faut rayer le dichlorocamphène de la littérature.*

Action transposante de H Br. — Dans du chlorocamphène ayant subi l'action de H Cl, on fait passer un lent courant de H Br purifié sur du phosphore rouge et bien sec. H Br se dissout; la saturation terminée, on laisse en repos 12 heures. La masse est parfaitement cristallisée et prise. On précipite dans une cuvette en porcelaine, on agite bien avec de l'eau pour absorber les vapeurs acides, puis on essore. Si le chloro est pur, il n'y a pas d'huile. Point de fusion du produit brut : 87°-88°. On recristallise dans l'alcool. P.F. = 103°.

Le bromhydrate de chlorocamphène se présente sous l'aspect de cristaux très blancs qui ont la propriété de s'agglomérer à tel point qu'il est difficile de l'introduire dans le tube capillaire à point de fusion. Ce corps est sensible à la lumière; l'acide bromhydrique ne paraît pas solidement attaché car, quelle que soit sa pureté première,

il finit par émettre des vapeurs acides et à se colorer légèrement.

Combustion de $C^{10}H^{16}BrCl$ (en présence de fil d'argent). — Matière, $0^g,1969$; CO^2, $0^g,3415$; H^2O, $0^g,1171$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}ClBr = 251,5$.
C pour 100.....	47,29	47,71
H »	6,60	6,30

Dosage du chlore et du brome (Baubigny et Chavanne). — On fait le dosage et l'on précipite la totalité de l'halogène à l'état de sel d'argent. On lave avec grand soin, on sèche et l'on pèse. Puis on place dans une nacelle et l'on chauffe au rouge sombre dans un courant de chlore sec engendré par l'action de MnO^4K sur HCl pur. Le chlore déplace le brome.

Dosage. — Matière, $0^g,2578$; $AgBr + AgCl = 0^g,3398$: après action de Cl, $AgCl = 0^g,2946$ (différence, $0^g,0452$).

Le poids du brome est donné par la formule

$$\frac{x}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798,$$

$$P - P' = 0,0452,$$

d'où

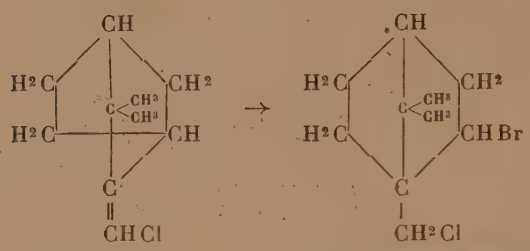
$$x = 0,08126.$$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{16}BrCl$.
Cl pour 100.....	14,27	14,11
Br »	31,52	31,8

Brome calculé en $AgBr = 0,1909$, d'où

$$AgCl = 0,3398 - 0,1909 = 0,1489; \quad Cl = 0,0368.$$

Par analogie avec le dibromocamphène, notre bromochlorocamphène doit être le 2-bromo-Ω-chlorocamphane.



Chlorocamphène. 2-bromo-Ω-chlorocamphane.

Dérivés halogénés d'addition. — Nous avons soumis le chlorocamphène à l'action du chlore et à l'action du brome.

Chloruration. — On dissout 30g de chlorocamphène dans 30g d'éther anhydre.

On refroidit vers —5° et l'on fait passer un lent courant de chlore sec jusqu'à ce qu'on aperçoive quelques vapeurs d'acide chlorhydrique (substitution). A ce moment, la solution est colorée en jaune. On distille l'éther, on met le résidu dans une capsule qu'on place sous la cloche à vide. Il y a prise en masse cristalline. On essore sur plaque poreuse, après avoir bien refroidi. On cristallise dans l'alcool deux fois. Le trichlorocamphène obtenu, de formule brute $C^{10}H^{15}Cl^3$, constitue des cristaux d'un blanc de neige de P.F. = 104°.

Analyse (Baubigny et Chavanne).

Dosage du chlore. — Matière, 0g,2871; AgCl, 0,5089; Cl, 0g,1259.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}Cl^3$=241,5.
Cl pour 100.....	43,85	44,09

Bromuration. — Préparation de $C^{10}H^{15}ClBr^2$: On dissout 30^g de chlorocamphène dans 30^g d'éther anhydre. On refroidit énergiquement et l'on fait couler peu à peu la quantité théorique de brome sec et froid ($Br^2 = 160$ pour $170^g,5$ de chloro).

La solution se colore légèrement en rouge, après nette absorption du brome. On distille l'éther, on met le résidu sous une cloche à vide, sans qu'on obtienne la prise en masse. Quelques cristaux baignés de liquide, se séparent dans la capsule. Nous pensons qu'il y a du chloro non transformé qui est très solvant pour le dérivé dibromé. L'expérience confirme cette prévision. Nous séparons, par distillation dans le vide, une petite fraction de chlorocamphène. Nous arrêtons la distillation quand le thermomètre marque 120° sous 10^{mm}. Le résidu non distillé se prend en masse. On le refroidit fortement, on l'essore sur plaque de porcelaine; on fait cristalliser dans l'alcool deux fois le produit essoré; on obtient ainsi le dibromochlorocamphène parfaitement blanc. Il est très peu soluble dans l'alcool. P.F. 64°-65°.

Analyse (Baubigny et Chavanne).

Dosage du chlore et du brome. — Matière, $0^g,2547$;

$$AgCl + AgBr = 0^g,4008;$$

après transformation, $0^g,3325$ (différence, $0^g,0683$).

	Calculé
Cl pour 100	10,74
Br »	48,41
S =	59,15

Nous avons x le poids du brome d'après la formule

$$\frac{x}{P - P'} = \frac{Br}{Br - Cl} = \frac{80}{44,5} = 1,798,$$

$$P - P' = 0,0683,$$

d'où

$$x = 1,798 \times 0,0683 = 0,1246,$$

$$AgBr = \frac{0,1246 \times 188}{80} = 0,2928,$$

$$AgCl = 0,4008 - 0.2928 = 0,1080.$$

$$Cl = \frac{0,1080 \times 35,5}{143,5} = 0,0267.$$

$$Br \text{ pour } 100 = \frac{0,1246 \times 100}{0,2547} = 48,9$$

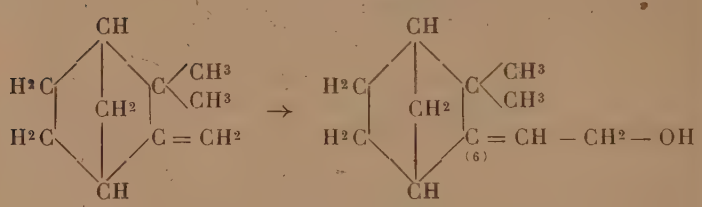
$$Cl \quad \text{»} \quad = \frac{0,1080 \times 100}{0,2547} = 10,4$$

$$S = 59,3$$

CHAPITRE II.

Procédé de synthèse de corps à noyau camphénique.

PREPARATION D'UN ALCOOL EN C^{11} PRIMAIRE, LE CAMPHENYLIDÈNE-6-ÉTHANOL



Nous avons exposé dans la partie générale la théorie de la réaction, nous n'y reviendrons plus. On chauffe au bain d'huile, pendant 2 jours, 200g de camphène, 400g d'acide acétique, 25g de trioxyméthylène. La température la plus favorable à la condensation paraît être de 120° (température intérieure). On voit le trioxyméthylène disparaître et la masse devenir homogène. On distille alors dans le vide l'excès d'acide acétique et le camphène non transformé, puis un produit de conden-

sation qui bout vers 130°-135° sous 20^{mm}. Il y a quelques résines.

Le produit obtenu est lavé à la vapeur d'eau pour le débarrasser des traces de trioxyméthylène qui le souillent; puis on le sèche et le redistille dans le vide. Rendement : 70 pour 100 environ de produit titrant, 90 pour 100 d'un éther acétique, indice calculé pour un éther

$$CH^3.CO.O - C^{11}H^{17}$$

de poids moléculaire = 208.

Saponification de l'éther acétique brut rectifié. — On saponifie par chauffe avec de la potasse alcoolique; l'entraînement sur la soude serait absolument insuffisant, cet éther est très résistant et ne s'hydrolyse pas.

On chauffe pendant 4 heures à reflux au bain d'huile 100^g d'acétate, 68^g de potasse, 340^g d'alcool.

L'opération terminée, on précipite par l'eau, l'alcool éthylique se dissout, tandis que l'alcool en C^{11} surnage sous forme d'huile épaisse. Les eaux alcooliques sont distillées pour régénérer l'alcool, le résidu est épuisé à l'éther et cette solution est réunie avec l'alcool préalablement décanté. On sèche, on chasse l'éther, puis on distille le produit dans le vide. Si la saponification n'a pas été trop prolongée et si l'on n'a pas chauffé trop haut, on obtient un point de distillation à peu près fixe. L'alcool en C^{11} bout à 125°-130° sous 10^{mm}. Si l'on n'a pas pris ces précautions et si, par exemple, on a distillé l'alcool lentement sur la potasse en excès, au lieu de précipiter par l'eau, l'alcool en C^{11} se déshydrate en partie et l'on obtient une certaine quantité d'éther oxyde; d'après la réaction

$$\begin{aligned} & 2\,C^{10}H^{15} - CH^2 - OH \\ & = H^2O + C^{10}H^{15} - CH^2 - O - CH^2 - C^{10}H^{15}. \end{aligned}$$

Caractérisation de la fonction alcoolique. — Par un

indice de saponification, nous avions déterminé que l'acide acétique avait pris part à la réaction. Après la saponification, le même essai ne nous avait plus accusé sur le produit brut qu'une teneur de 1 pour 100 en éther. Il fallait faire l'inverse pour que la fonction alcoolique fût déterminée en toute certitude. Nous avons donc pris 10^g d'alcool présumé, nous les avons chauffés à reflux, dans un petit ballon, avec 10^g d'anhydride acétique, pendant 5 heures. L'opération terminée, nous avons versé le produit froid dans de l'eau distillée pour hydrolyser l'anhydride en excès par un contact prolongé. On agite de temps en temps, et, pour terminer l'hydrolyse, on chauffe quelques minutes au bain-marie. On épuise à l'éther, on lave l'éther à l'eau, au bicarbonate de soude jusqu'à cessation de l'acidité, puis on sèche et distille l'éther. Le produit est rectifié dans le vide et analysé. Il titre en moyenne 95 pour 100 d'éther calculé sur le facteur moléculaire 208.

Purification de l'alcool obtenu. — L'alcool obtenu étant nécessairement primaire, nous avons songé à le préparer à l'état de pureté en faisant l'extraction phtalique. On chauffe à 120° au bain d'huile un mélange de 100^g d'alcool bien sec avec 60^g d'anhydride phtalique et 20^g de benzine sèche.

L'anhydride phtalique se dissout et il y a aussi une certaine déshydratation (formation d'éther-oxyde de l'alcool). L'opération terminée, on ajoute de la benzine, on sépare l'anhydride ou l'acide en excès, en refroidissant à l'eau glacée; on filtre la solution benzénique et on la lave avec un excès de soude à 20 pour 100 de Na OH. Le phtalate double reste en pseudo-solution dans les benzines, les eaux ne prennent que l'acide phtalique. En traitant les benzines par un peu d'eau, on extrait le phtalate double. Il faut relaver plusieurs fois à la benzine les eaux conte-

nant cet éther mixte. Puis on acidifie à l'acide acétique, par exemple. Il se précipite une huile lourde qui se concrète quelques heures après. C'est un mélange d'acide phtalique et d'éther phtalique acide de l'alcool en C^{11}. On sépare les deux produits par un épuisement méthodique à la ligroïne lourde qui ne dissout que l'éther phtalique acide, à l'exclusion de toute trace d'acide phtalique. On obtient, après deux cristallisations, l'éther acide sous forme de très beaux cristaux blancs de P.F. = 124°-125° pouvant servir à caractériser le camphénilidène-éthanol.

Régénération de l'alcool en C^{11}. — On dissout le phtalate acide dans la soude, on ajoute un excès de soude et l'on entraîne à la vapeur d'eau. On obtient ainsi l'alcool en partie solubilisé dans l'eau. On extrait à l'éther, on sèche l'éther, on le distille et l'on rectifie dans le vide.

Constantes de l'alcool C^{11} *pur :*

$$E_8 = 125°-126°,$$
$$E_{17} = 135°,$$
$$P.E_0 = 234°-238°,$$
$$\alpha_D = +45°,$$
$$D_{15} = 0,987-0,988.$$

C'est un liquide d'aspect glycériné, à odeur presque nulle, incristallisable, soluble dans la plupart des solvants organiques.

Analyse. — Matière, $0^g,1370$; CO^2, $0^g,5236$; H^2O, $0^g,1763$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{18}O=166$.
C pour 100.....	79,15	79,5
H »	10,84	10,8

Analyses du phtalate acide de l'alcool en C^{11} :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO\,OH \\ CO\,O - C^{11}H^{17} \end{cases}$$

1° *Combustion.* — Matière, $0^g,1370$; CO^2, $0^g,3631$; H^2O, $0^g,0943$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{19}H^{22}O^4$ (P. M. = 314).
C pour 100	72,26	72,6
H »	7,63	7,03

2° *Titrage par la potasse alcoolique des deux carboxyles.* — Poids matière $0^g,315$. La solution de potasse alcoolique est titrée par de l'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ chaque centimètre cube : $0,0245\,SO^4H^2$.

Nous calculons en SO^4H^2, 4^{cm^3} de liqueur de potasse ont été employés pour la saponification (différence $10,6 - 6,6 = 4$), soit en acide sulfurique :

$$0,0245 \times 4 = 0,0980,$$

ce qui fait

$$\frac{0,0980 \times 100}{0,315} = 31,11 \text{ pour 100 en } SO^4H^2;$$

pourcentage calculé :

$$\frac{98 \times 100}{314} = 31,2.$$

3° *Titrage par neutralisation à la potasse* $\frac{N}{20}$ *du carboxyle libre.* — Poids matière $0^g,315$.

Pour neutraliser, on emploie $20^{cm^3},2$ de potasse $\frac{N}{20}$, soit en acide sulfurique

$$0,00245 \times 20,2 = 0,04949,$$

soit, pour 100, en acide sulfurique,

$$\frac{0,04949 \times 100}{0,315} = 15,7.$$

Pourcentage calculé en acide sulfurique :

$$\frac{49 \times 100}{314} = 15,6.$$

Nous avons dit que l'alcool en C^{11} se déshydratait par chauffe prolongée sur la potasse alcoolique en se transformant en oxyde en C^{22} symétrique. Ce corps bout à 235°-240° sous 25^{mm}. Sa densité à 20° est de 0,983.

Combustion. — Matière, $0^g,1596$; CO^2, $0^g,4906$ (C, $0^g,1337$); H^2O, $0^g,1440$ (H, $0^g,0160$).

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}-O-C^{11}H^{17}$ (P. M. = 314).
H pour 100	10,02	10,8
C »	83,83	84

RECHERCHE DE LA CONSTITUTION DE L'ALCOOL EN C^{11} ET DE SON ÉTHER-OXYDE.

Nous connaissons la composition centésimale de l'alcool de synthèse C^{11}, nous savons qu'il est primaire; il faut maintenant que nous déterminions sa structure. Est-il dérivé du camphène ou du camphre ? Pour résoudre ce problème, nous avons fait l'oxydation au permanganate de potasse.

1° *Oxydation au permanganate de potasse en présence de carbonate de soude.* — On agite une dissolution de 50^g d'alcool en C^{11} dans 50^g de benzine avec une dissolution de 150^g de MnO^4K et 100^g de CO^3Na^2 dans 3000^{cm^3} d'eau distillée. L'agitation dure une dizaine d'heures. La liqueur permanganique est alors décolorée. On entraîne à la vapeur d'eau, le distillat est salé et épuisé à la benzine. On décante, on sèche le solvant, on le distille. Il reste comme résidu un produit à odeur camphrée spéciale de camphénylone. On prend 2^g de cette cétone présumée et on l'agite avec 2^g de chlorhydrate de semi-

carbazide et 4^g d'acétate de soude cristallisé, ces deux sels en solution aqueuse concentrée. Au bout de quelques heures il y a prise en masse cristalline. On filtre, on lave à l'eau sur filtre pour enlever les sels solubles. On laisse sécher à l'air et l'on fait cristalliser dans l'alcool deux fois. P. F. = 223°-224°. On confronte avec la semi-carbazone de la camphénylone type. Il n'y a point d'abaissement du point de fusion, ce qui nous fait conclure à l'identité. L'alcool en C^{11} est donc certainement de *nature camphénique et non transposé*. Rendement en camphénylone 10^g.

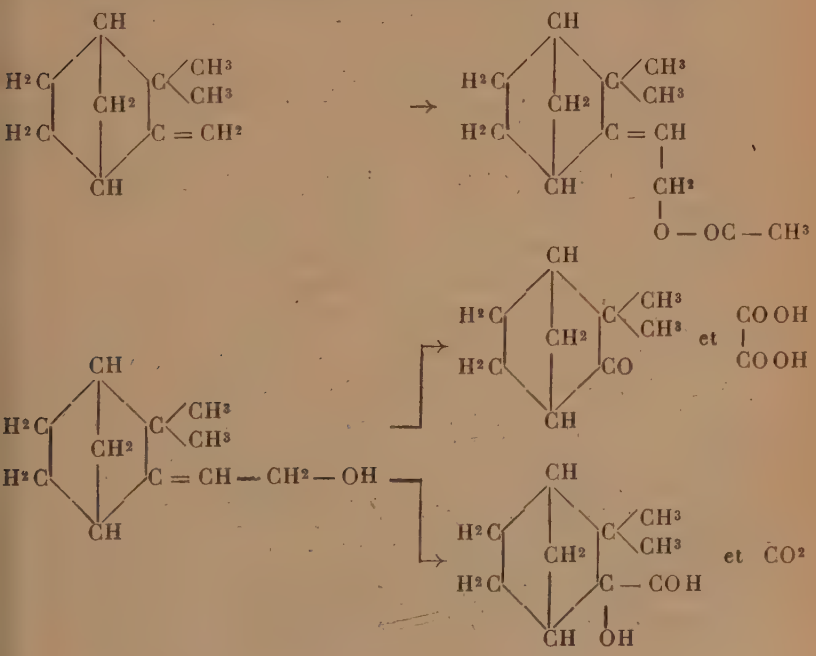
Étude des acides engendrés. — Après l'entraînement, on filtre les eaux alcalines pour séparer le bioxyde de manganèse formé. Les eaux sont concentrées dans le vide, d'abord dans un grand ballon, puis dans un tout petit récipient. Le résidu sec est extrait au soxhlet pour la recherche du triol possible, théoriquement. Nous ne trouvons rien dans l'éther. Le résidu qui ne s'est pas extrait est dissous dans l'eau (peu d'eau) et acidifié. On prend toutes précautions pendant cette acidification qui est faite à l'acide chlorhydrique, en refroidissant. On obtient ainsi, après épuisement à l'éther, lavage de l'éther à l'eau, séchage au sulfate de soude, distillation de l'éther, un acide d'abord huileux, puis cristallisable. Rendement 13^g.

L'acide brut obtenu est traité par une solution de soude assez concentrée, il y a prise en masse immédiate. Le sel de soude peu soluble formé a une apparence nacrée. On l'essore sur plaque de porcelaine poreuse et on l'obtient ainsi presque blanc. On le fait recristalliser dans l'eau bouillante qui l'abandonne à froid très blanc. On l'essore à nouveau et l'on met l'acide en liberté comme il est dit pour l'acide brut. On obtient un produit presque blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible. Après essorage sur porcelaine on l'obtient pur et blanc à point de fusion

fixe. P.F. = 184°. Nous confrontons avec de l'acide oxycamphénylanique préparé avec le camphène : les deux produits sont identiques. Il y a une erreur de point de fusion dans tous les Ouvrages spéciaux de chimie terpénique [*Würtz* (dernier supplément) répète cette erreur]. On donne comme point 170°, mais Aschan dans un récent travail donne le point que nous avons trouvé : 184°.

Les eaux acidifiées à l'acide chlorhydrique sont traitées (partie aliquote) par une solution d'acétate de chaux. Il y a un précipité de sel de chaux insoluble que nous avons caractérisé comme de l'oxalate de chaux (*voir* travail sur le bromocamphène et l'acide en C^{11}, de synthèse).

Nous possédons les éléments nécessaires pour la détermination formelle de l'alcool obtenu. La dérivation a eu lieu dans le CH^2 et nous pouvons schématiser dès à présent l'alcool de synthèse et ses produits de dérivation :



L'acide dioloïque possible n'existe pas dans les produits d'oxydation. Il y a combustion du carbone terminal, à l'état de CO^2 probablement et le résidu en C^{10} qui reste s'oxyde alors à la façon du camphène initial.

Analyses de l'acide oxycamphénylanique (P. F. 184°). — Matière, $0^g,2055$; CO^2, $0^g,4920$; H^2O, $0^g,1600$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^3$.
C pour 100.....	65,2	65,22
H »	8,64	8,70

Neutralisation. — Matière, $0^g,3058$; potasse $\frac{N}{10}$, 3^{cm^3}, soit, en en acide sulfurique, $0,08085\ SO^4H^2$.

Pour la molécule = 184 :

$$\frac{0,08085 \times 184}{0,3058} = 48,6\,SO^4H^2 \qquad (\text{théorie} = 49).$$

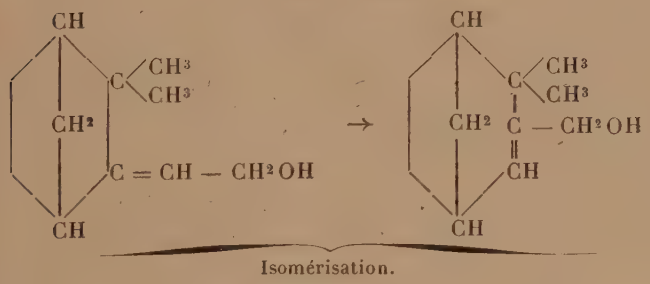
Oxydation de l'alcool en C^{11} *au permanganate de potasse en liqueur fortement basique.* — Nous nous sommes demandé si l'on obtiendrait, malgré l'alourdissement du méthylène, l'extension du second cycle par oxydation permanganique en liqueur fortement alcaline. Cette extension a lieu. Le carbone terminal est brûlé comme dans l'exemple précédent et le produit principal de l'oxydation est l'acide camphène-camphorique.

On agite, comme dans l'exemple précédent, 50^g d'alcool en C^{11} dissous dans une quantité équivalente de benzine avec une solution de 150^g de MnO^4K et 180^g de NaOH dans 3 litres d'eau. On entraîne à la vapeur d'eau pour recueillir la camphénylone, on la caractérise par la semi-carbazone fusible à 223°-224°, on filtre les eaux pour séparer MnO^2 et l'on concentre dans le vide pour amener le liquide à un petit volume. Les eaux sont acidifiées en refroidissant. L'acide se précipite cristallisé; on épuise à l'éther. On distille l'éther après lavage à l'eau et l'on recueille une quinzaine de grammes d'acide

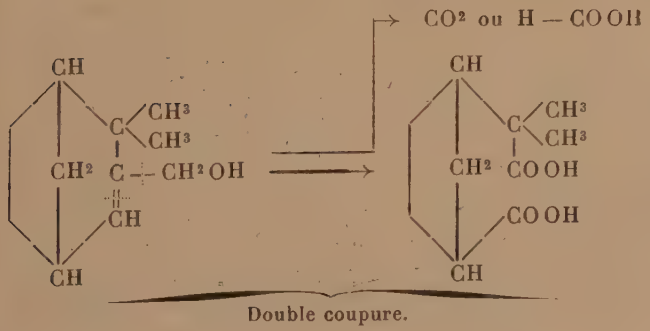
cristallisé, mais brun. Cet acide est transformé en sel de soude; le sel est bien soluble cette fois. On lave la solution à l'éther et l'on reprécipite l'acide. On le purifie par lavage à la vapeur d'eau qui le débarrasse de quelques traces d'huile, tandis que l'acide se dissout dans l'eau bouillante. On concentre cette dissolution au bain-marie dans le vide, après l'avoir filtrée. L'acide ainsi purifié cristallise en fins cristaux blancs. P.F. brut = 130°-132°. On fait cristalliser dans l'éther et on l'obtient alors fusible à 135°. On confronte avec de l'acide camphène-camphorique obtenu à partir du camphène. Les deux corps se montrent identiques.

Dans les eaux acides, on caractérise encore l'acide oxalique. L'oxydation peut donc se schématiser ainsi :

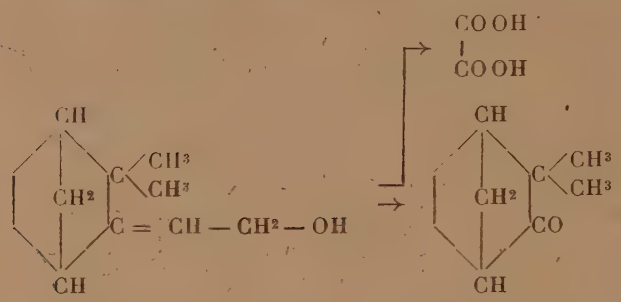
Première phase.



Deuxième phase.



En même temps, se produit l'oxydation normale



Constatons que dans les deux modes d'oxydation au permanganate, la coupure a lieu partiellement au delà de la liaison double qui se montre ainsi plus stable que la liaison simple réunissant les deux carbones terminaux.

Analyses de l'acide camphère-camphorique (P. F. 135°).

1° *Neutralisation.* — Matière, $0^g,300$; liqueur de potasse $\frac{N}{2}$, 6^{cm^3}, ou, en acide sulfurique, $0,0245 \times 6 = 0,147$.

Pour $C^{10}H^{16}O^4$ ou $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ de P. M. = 200 :

$$\frac{0,147 \times 200}{0,3} = 98\ SO^4H^2 \qquad (\text{théorie} = 98).$$

2° *Combustion.* — Matière, $0^g,2566$; CO^2, $0^g,5642$; H^2O, $0^g,1930$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^4 = 200$.
C pour 100	59,9	60
H »	8,3	8

REMARQUES SUR L'OXYDATION PERMANGANIQUE DU CAMPHÈNE.

Les résultats si différents donnés par l'oxydation permanganique de l'alcool en C^{11}, *selon que le milieu est*

ou n'est pas fortement basique, nous ont amené à reprendre quelques essais sur le camphène. Nous avons pensé que le permanganate n'était pas la cause déterminante de la transposition endocyclique, mais que cette transposition était due à l'action isomérisante de l'alcali libre, employé en excès.

Dans la réduction du permanganate selon la formule

$$2\,MnO^4K = 2\,MnO^2 + K^2O + O^3,$$

il y a bien mise en liberté d'oxyde de potassium et par conséquence, en présence de l'eau, formation de 2 K OH, mais cette potasse est salifiée par les acides organiques formés et n'intervient pas comme isomérisant. Aussi, dans une oxydation du camphène, faite dans les conditions décrites par Aschan [1], à cela près qu'on remplace la potasse caustique par du carbonate de soude, on n'a pas obtenu d'acide camphène-camphorique ou, s'il y en a, il se produit en quantité si faible qu'il a échappé à la caractérisation.

Nous avons donc dissous 25g de camphène dans 5g de benzine pour le rendre liquide; nous avons ajouté à la solution 10g de $CO^3\,Na^2$ dans 500g d'eau. Nous avons ajouté lentement une dissolution de 64g $Mn\,O^4\,K$ dans 3200 d'eau, en agitant. L'opération a été faite en 10 heures. L'acide huileux obtenu traité par de la soude à 12 pour 100 s'est pris en une masse solide cristalline, d'aspect nacré, qui constitue le sel de soude peu soluble de l'acide oxycamphénylanique. Cet acide régénéré de son sel fond à 184°. Confronté avec de l'acide oxycamphénylanique préparé d'autre part, il ne provoque pas d'abaissement du point de fusion. Dans les eaux alcalines, du sein desquelles a cristallisé le sel insoluble, on ne peut pas caractériser l'acide camphène-camphorique.

---

[1] O. Aschan, *Liebig's Ann.*, t. 375, 1910, p. 336.

Pour éviter toute trace d'alcali libre, nous avons refait cette oxydation en présence d'une quantité de sulfate de magnésie équivalente à K^2O susceptible de se former, pour éviter la base forte.

$$\begin{array}{rcl} 2MnO^4K & = & K^2O + 2MnO^2 + O^3 \\ SO^4Mg + K^2O & = & SO^4K^2 + MgO \\ \hline \end{array}$$

soit

$$2MnO^4K + SO^4Mg = 2MnO^2 + SO^4K^2 + MgO + O^3$$

Nous n'avons pu caractériser l'acide camphène-camphorique. A côté de l'acide oxycamphénylanique, nous n'avons obtenu, à partir des sels solubles, que quelques traces d'acides gras huileux qui se sont séparés par entraînement à la vapeur d'eau et un acide qui ne s'entraîne pas, que nous n'avons pas caractérisé, mais qui s'est oxydé au mélange chromique, ce qui prouve que ce n'était pas de l'acide camphène-camphorique.

Nous n'avons pu, par amorçage, déterminer sa cristallisation. Il nous semble donc bien démontré que l'extension du noyau en C^5 vers un cycle hexagonal n'est pas déterminée par l'action de MnO^4K, mais est une isomérisation produite par l'action des bases fortement alcalines sur le carbure lui-même. L'isomérisation étant faite, l'oxydation de rupture conduit à l'acide camphène-camphorique.

DÉGRADATION PAR ÉTAPES DE L'OXYDE SYMETRIQUE EN C^{22}.

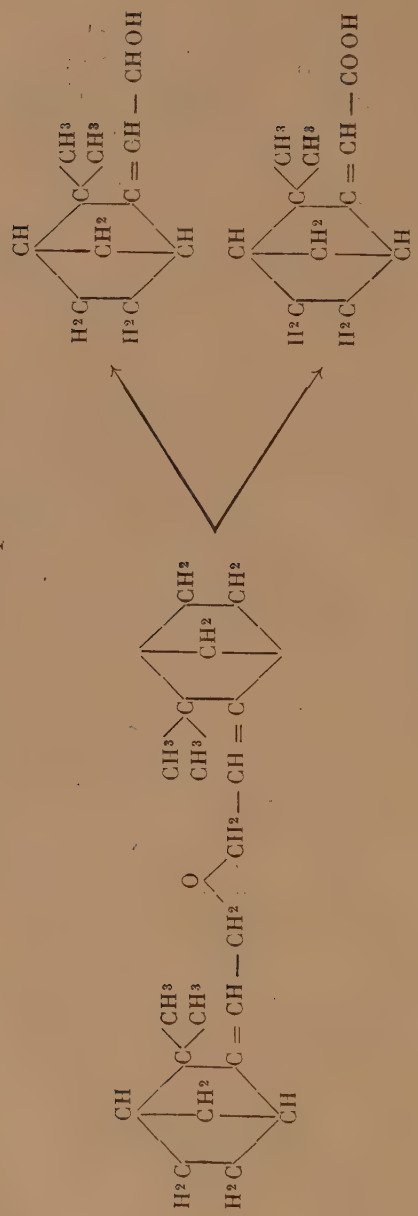
50g d'éther-oxyde sont dissous dans 50g de benzine. On agite pendant 48 heures avec le mélange chromique suivant :

	g
Bichromate de soude	80
Acide sulfurique à 53° B.	150
Eau	1000

L'oxydation est lente, mais elle se fait bien et donne à la fois un acide et une aldéhyde. Il y a passablement de résines. Nous remarquons la grande différence de vitesse d'oxydation de l'alcool et de l'oxyde en faveur du premier. On épuise le produit d'oxydation à la benzine, on lave les benzines à l'eau et à la soude diluée. Par acidification ménagée à l'acide sulfurique dilué, on précipite un acide qui cristallise et que, par une nouvelle salification, suivie de cristallisation dans l'alcool, on obtient fusible nettement à 124°-125°. On le confronte avec l'acide camphénylidène éthanoïque; ils se montrent identiques.

Il y a dans les huiles neutres un produit bouillant à 130° sous 15^{mm} qui recolore la fuchsine décolorée par SO^2 (Schiff). C'est une aldéhyde, on en fait la semicarbazone. P.F. = 233°. C'est l'aldéhyde C^{11}, ainsi que le détermine la confrontation avec la semicarbazone type. L'acide pouvant être dégradé en camphénylone, nous avons les réactions suivantes qui déterminent complètement la structure de l'oxyde symétri ue.

Première étape.



Deuxième étape.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES DE LA FONCTION ALCOOLIQUE.

Nous allons poursuivre l'étude de l'alcool en C^{11} par d'autres dérivés.

Étude de la liaison éthylénique. — Par bromuration dans un solvant saturé, nous fixons à peu près 2 Br, mais sans obtenir de produit cristallisé. Le dibromure est une huile assez épaisse, indistillable.

Diphénylurethane. — Nous suivons la méthode de H. et E. Erdmann (1) perfectionnée par Von Soden et Treff dans leur étude du nérol (2). On chauffe au bain-marie pendant 5 heures.

Alcool C^{11}	20 g
Pyridine anhydre	28
$CO-Cl$ / $N\langle C^6H^5$ / C^6H^5	28

La masse colorée obtenue est dissoute dans 100 cm³ d'éther et agitée avec une solution concentrée d'acide tartrique, de façon à enlever la majeure partie de la base et aussi la matière colorante rouge qui s'est formée. L'uréthane brute est alors entraînée à la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'huile. Cette huile est de la diphénylamine provenant de la destruction de l'excès de

$$CO-Cl \quad N\langle C^6H^5 \quad C^6H^5$$

En effet

$$CO-Cl \quad N\langle C^6H^5 \quad C^6H^5 + H-OH = CO^2 + HCl + NH\langle C^6H^5 \quad C^6H^5$$

(1) *J. für praktische Chemie*, t. II, p. 56-58; *Centralblatt*, t. II, 1897, p. 706.

(2) Von Soden et Treff, *Berichte*, t. XXXIX, 1906, p. 906-914.

Le résidu non entraînable contient encore beaucoup de diphénylamine. Pour l'en débarrasser, on traite sa solution éthérée bien desséchée et, en la refroidissant fortement, par de l'acide sulfurique froid à 20 pour 100 de SO^4H^2 ajouté goutte à goutte tant qu'il se produit un précipité de sulfate de diphénylamine. Le produit restant dans l'éther est neutralisé au carbonate de soude. Par distillation de l'éther, il reste la diphényluréthane qui est huileuse pendant quelques jours, puis se concrète. Elle est très difficile à purifier et accompagnée d'une matière résineuse qui empêche la cristallisation. On lave les cristaux englués de résine par broyage au mortier avec un peu d'alcool, puis on les essore sur plaque de porcelaine et finalement on cristallise dans l'alcool. La diphényluréthane est peu soluble à froid dans ce solvant. Elle a été engendrée par la réaction

$$C^{11}H^{17} - OH + CO\,Cl - N\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} = HCl$$

(à l'état de chlorhydrate de pyridine) et

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} \\ O - C^{11}H^{17} \end{cases}$$

Analyses.

Combustion. — Matière, $0^g,1400$; CO^2, $0^g,4136$; H^2O, $0^g,1006$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{27}NO^2 = 361$.
C pour 100.....	79,8	79,7
H »	7,9	7,4

Dosage d'azote. — Matière, $0^g,1700$; volume, 6^{cm^3} à $24^\circ,5$ sous 763^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{27}NO^2$.
N pour 100.....	4,2	3,878

Éther pyruvique $CH^3 CO.CO O.C^{11} H^{12}$. — Nous avons songé à préparer cet éther que Bouveault faisait volontiers pour caractériser les alcools. La présence dans la molécule d'un carbonyle permet de faire une semi-carbazone de point de fusion élevé et souvent caractéristique. On mélange 25^g d'acide pyruvique (excès) avec 35^g de camphénylidène éthanol pur; on chauffe au bain-marie pendant 6 minutes. L'éthérification est instantanée et la décantation de l'eau se produit. On sèche dans le vide au bain-marie, puis on distille : $P.E_{10} = 150^o\text{-}155^o$.

Semi-carbazone. — 12^g d'éther pyruvique sont dissous dans 15^g d'alcool éthylique. On agite avec solution mixte concentrée de 18^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 18^g d'acétate de soude. La semi-carbazone se précipite cristallisée. On la lave abondamment à l'eau et on la fait cristalliser dans l'alcool. On l'obtient très pure de $P.F. = 167^o$.

C'est un dérivé caractéristique de l'alcool C^{11}.

Réactions :

$$CH^3 - CO - COOH + C^{11}H^{17} - OH$$
$$= H^2O + CH^3CO - COO - C^{11}H^{17}$$

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH^2 \\ NH - AzH^2 \end{matrix}\right. + \underbrace{CH^3 - CO - COO - C^{11}H^{17}}_{\text{Pyruvate.}}$$

$$= \underbrace{CO\left\langle\begin{matrix} N = C\left\langle\begin{matrix} CH^3 \\ COO - C^{11}H^{17} \end{matrix}\right. \\ NH - NH^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Semicarbazone.}}$$

Analyse de la semi-carbazone.

Combustion. — Matière, $0^g,0832$; CO^2, $0^g,1862$; H^2O, $0^g,0596$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{23}Az^3O^3$. (P. M. 293).
C pour 100.....	61,02	61,4
H »	7,95	7,8
N »	14,302	14,334

Dosage d'azote. — Volume d'azote lu sur la potasse, $12^{cm^3},2$ à 22° sous 768^{mm} :

N pour 100 14,268

Volume d'azote lu sur l'eau, $12^{cm^3},2$ à 19° sous 762^{mm} :

Az pour 100 14,302

CHAPITRE III.

Éther chlorhydrique $C^{10}H^{15}-CH^2.Cl$.

Préparation. — On dissout 250g d'alcool C^{11} aussi pur que possible dans 500g de toluène. On chauffe le mélange au bain d'huile à 140°-150° (température extérieure) et l'on fait passer un violent courant de HCl sec. L'éther chlorhydrique se fait selon la réaction

$$R.OH + HCl \rightleftharpoons R.Cl + H.OH.$$

L'hydrolyse inverse est d'ailleurs possible, ainsi que nous le montrons plus loin. Il faut donc éliminer l'eau du champ de la réaction pour tendre vers la réaction totale. Nous avons réalisé un appareil qui répond parfaitement au but et qui donne d'excellents résultats. Cet appareil est en même temps éliminateur et compteur d'eau. Il permet de faire les éthers chlorhydriques de polyalcools d'une façon graduée. On peut par exemple, selon le procédé de Fauconnier (*Thèse*, Paris, 1899), faire d'abord de la monochlorhydrine de la glycérine, puis de la dichlorhydrine (dans ce cas on n'emploie pas de solvant). Le solvant choisi peut être autre que le toluène. Il est déterminé par le point d'ébullition que l'on désire pour le mélange. On arrive par ce moyen à rendre totale une réaction limitée. Les conditions d'une bonne élimination d'eau sont les suivantes :

1° Un courant rapide de HCl;

2° Une température assez élevée pour que l'ébullition du solvant soit suffisante.

A côté de l'éther chlorhydrique, il y a parfois formation d'oxyde symétrique. C'est notre cas.

Rendements comparatifs.

Chlorure d'alcool	125g
Éther-oxyde	80g
Un peu de résines.	

On sépare les deux corps du toluène par rectification dans le vide. On obtient tout d'abord de toluène, puis le chlorure

$$P.E_6 = 100^\circ\text{–}102^\circ,$$
$$P.E_{15} = 110^\circ;$$

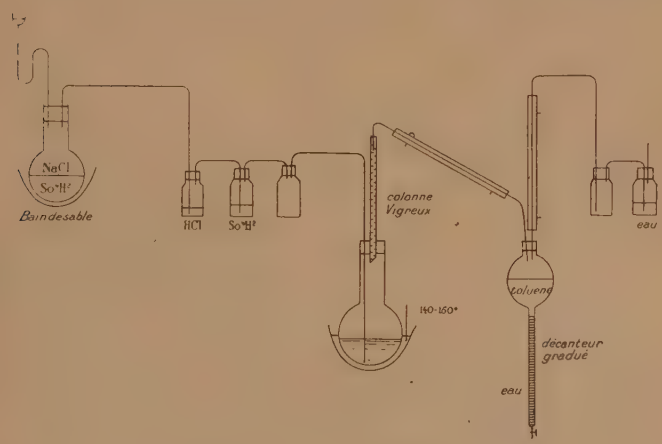
l'éther-oxyde

$$P.E_{16} = 215^\circ,$$

ce dernier résultant de la déshydratation de l'alcool par H Cl :

$$2\,C^{10}H^{15} - CH^2OH + HCl = (HCl + Aq) + (C^{10}H^{15}.CH^2)^2O.$$

Oxyde symétrique.



Appareils à préparer les chlorures d'alcool.

Deuxième mode de préparation. — PCl^5 réagit sur l'alcool C^{11} en solution dans la ligroïne pour donner le chlo-

rure d'alcool avec formation simultanée de $PO\,Cl^3$. On lave à l'eau, à la soude froide, on distille le solvant après l'avoir soigneusement séché au sulfate de soude :

$$P.\,E_{15} = 110^\circ, \quad D_{15} = 1020.$$

Troisième mode de préparation. — On fait réagir sur 104^g de PCl^5 en refroidissant 157^g d'éther-oxyde. PCl^5 disparaît d'après la réaction

$$PCl^5 + C^{11}H^{17} - O - C^{11}H^{17} = PO\,Cl^3 + 2\,C^{11}H^{17}Cl.$$

On a obtenu ainsi 60^g de chlorure d'alcool très pur de $P.E^{15} = 110^\circ$.

Il y a des résines dans cette réaction. Il faudrait la modérer par dilution dans de l'éther de pétrole.

Propriétés physiques. — Nous avons donné le point d'ébullition et la densité. C'est un liquide beaucoup plus mobile que l'alcool C^{11} et soluble dans les solvants organiques. Il n'est pas très soluble dans l'alcool à 95° :

$$\alpha_D = +27,38.$$

Analyses.

Combustion. — Matière, $0^g,1518$; CO^2, $0^g,3978$; H^2O, $0^g,1320$.

	Trouvé.	Calculé. pour $C^{10}H^{15}-CH^2Cl$ (P. M. 184,5).
C pour 100	71,46	71,54
H »	9,60	9,21
Cl »	»	19,24

Indice de saponification P. M. = 184,5. — Matière, $0^g,3306$. Potasse alcoolique $30^{cm^3} = 150^{cm^3}\,SO^4H^2\,\frac{N}{20}$. On chauffe 8 heures, la neutralisation ne demande plus que $114^{cm^3},3$. Différence $(150^\circ - 114^\circ,3) = 35,7$.

Exprimons en potasse

$$0,028 \times 35,7 = 0,9996, \qquad 0,9996 \times 184,5 = 184,4262.$$

Indice

$$\frac{184,4262 \times 100}{0,3306 \times 56} = 99,6.$$

Dosage de chlore (d'après Baubigny et Chavanne).

Première analyse. — Matière, $0^g,1191$; Ag — Cl, $0^g,090$; Cl, $0^g,022$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}Cl$.
Cl pour 100.....	18,47	19,24

Deuxième analyse. — Matière, $0^g,1058$; Ag — Cl, $0^g,08$; Cl, $0^g,0197$.

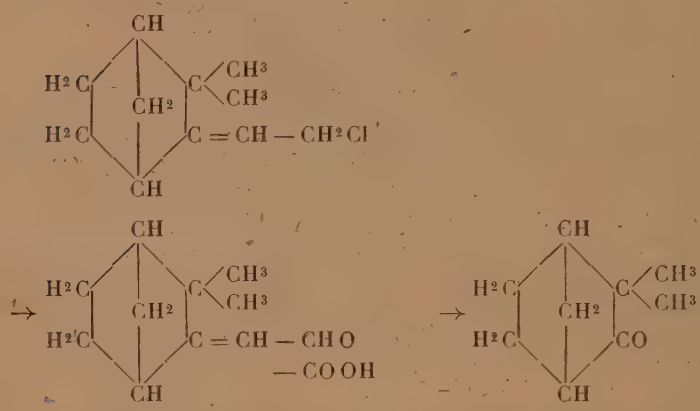
	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}Cl$.
Cl pour 100.....	18.6	19,24

CONSTITUTION DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons fait l'oxydation du chlorure au permanganate de potasse. Nous avons obtenu de la camphénylone caractérisée par sa semi-carbazone fusible à 223°-224°; nous avons aussi dégradé le chlorure d'alcool par étapes, de la même manière que l'oxyde symétrique en C^{22}. Nous oxydons dans les mêmes conditions en solution benzénique, sans chauffer. Agitation 20 heures. La solution est complètement réduite.

On lave les benzines à la soude. On rectifie dans le vide. Les solutions de soude acidifiées par SO^4H^2 dilué donnent de l'acide qui, purifié par deux salifications suivies de régénération et cristallisé dans l'alcool, fond à 124°-125°. Pas de dépression du point de fusion, par mélange avec l'acide type. Dans les parties neutres, on trouve un peu d'aldéhyde qu'on identifie par la semi-carbazone de

P. F. = 233°. L'acide en C^{11} pouvant être dégradé en camphénylone, nous sommes en droit d'écrire les dérivations suivantes :



Le chlorure d'alcool est donc du type camphène. Remarquons que l'oxydation chromique s'oriente en chaîne latérale. Le méthylcamphène dont le chlorure C^{11} *est le dérivé* Ω *chloré reste inerte dans les mêmes conditions et le camphène initial subit un bouleversement profond.*

Essais de transposition. — Vis-à-vis de l'oxydation nous pouvons dire que le noyau du camphénylane est ici tout à fait stabilisé. Il en est de même vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas constaté trace de chlorhydrate de chlorure. Nous avons opposé au chlorure l'acide bromhydrique sec qui s'était montré ailleurs comme l'agent le plus actif de transposition. Il ne se combine pas : *C'est un exemple de stabilisation absolue, par suite de l'alourdissement et de l'allongement de la chaîne latérale.*

Hydrolyse du chlorure d'alcool. — Elle est fonction du temps dans des conditions de dilution à peu près identiques.

Premier titrage (durée 10 heures). — La matière est chauffée au bain d'huile à reflux :

Matière..... $0^g,6892$
Eau..... 150^{cm^3}

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$:

HCl libre..... 62,9 pour 100

Deuxième titrage (durée 14 heures) :

Matière..... $0^g,5502$
Eau..... 330^{cm^3}

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$:

HCl libre..... 69,8 pour 100

Troisième titrage (durée 22 heures) :

Matière..... $0^g,6952$
Eau..... 480^{cm^3}

Titrage à la potasse $\frac{N}{10}$:

HCl libre..... 78,7 pour 100

RÉDUCTION DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons pensé que la réduction par l'hydrogène produit sous l'action du sodium sur l'alcool absolu nous conduirait au méthylcamphène. Les exemples de ce genre abondent dans la littérature [1]. Nous avons vu dans la revue théorique d'ensemble que cette réduction était accompagnée parfois d'alcoylation accessoire. Dans l'exemple cité, du chlorure de myrtényle, il se faisait 25 pour 100 de dérivé alcoylé.

Le chlorure de camphénylidène éthanol ne se réduit absolument pas dans les mêmes conditions opératoires. C'est

[1] SEMMLER et BARTELT, *loc. cit.* — SEMMLER et ZAAR, *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 460.

l'alcoylation qui devient totale et le produit de la réaction est constitué par l'éther-oxyde mixte

$$C^{10}H^{17} - O - C^2H^5.$$

On dissout 100^g de chlorure d'alcool dans 500^g d'alcool absolu. On fait couler peu à peu cette solution sur 55^g de sodium (excès). La réaction est brutale, on chauffe légèrement à la fin pour faire disparaître tout le sodium. On précipite par l'eau lorsque l'opération est terminée, on décante l'huile et l'on rectifie les alcools à la colonne Vigreux. Le résidu est réuni à l'huile décantée.

Rectification dans le vide : La majeure partie du produit distille à 125°-130° sous 8^{mm} et à la pression ordinaire à 230°. Il est souillé d'un peu d'alcool en C^{11} provenant de la saponification, aussi le distille-t-on sur du sodium.

Combustion du produit (P. $E^n = 230^o$; $D^{15} = 0,917$). — Matière, $0^g,1600$; CO^2, $0^g,4722$; H^2O, $0^g,1684$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{17}$-O-C^2H^5=$C^{13}H^{22}O$.
C pour 100	80,4	80,4
H »	11,6	11,3

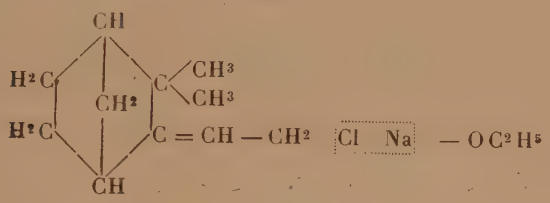
Nous avons préparé le même oxyde mixte par réaction de l'alcoolate de sodium sur le chlorure d'alcool.

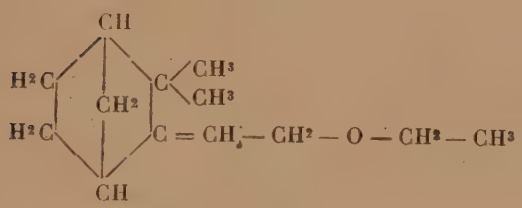
300^g d'alcool absolu sont coulés sur 60^g de sodium. Tout le sodium se dissout. On fait réagir sur la solution le chlorure qu'on coule d'abord sans chauffer : la réaction se déclare aussitôt et du Na Cl se précipite. On chauffe pendant 1 heure à reflux. Le traitement est le même que précédemment. Le produit obtenu bout à 128° sous 10^{mm}. Il a les mêmes constantes que le produit obtenu pendant l'hydrogénation.

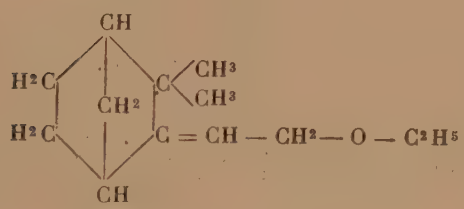
Oxydation par le mélange chromique de l'éthoxy-alcool. — Mêmes conditions que pour le chlorure d'alcool : 50^g

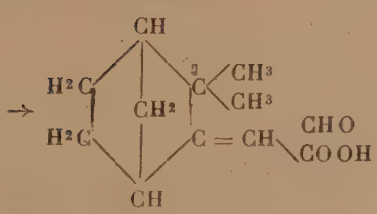
d'éthoxy-alcool dans 50g de benzine, 1000g d'eau, 150g d'acide sulfurique, à 53° B., 80g de $Cr^2O^7Na^2 + 2H^2O$.

L'oxydation est très lente, il faut chauffer vers 40°-50° pendant 50 heures. On caractérise l'acide camphénylidène acétique qui s'est formé abondamment. Il y a peu d'aldéhyde.









Réduction du chlorure d'alcool au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique. — On réduit 50g de chlorure d'alcool par 200g de zinc amalgamé et 600cm³ d'acide chlorhydrique à 50 pour 100. On ajoute par petites portions

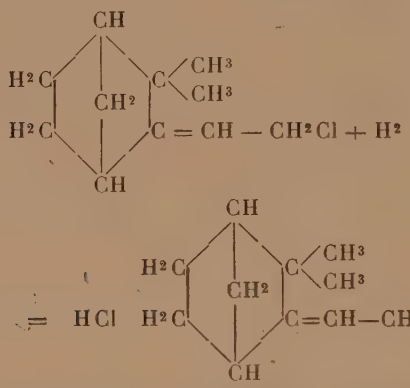
de l'acide chlorhydrique ordinaire. La réduction est faite de 110° à 130° (BH). On entraîne à la vapeur d'eau. On rectifie à la pression ordinaire.

Première fraction vers 178°-185°.

Deuxième fraction au-dessus de 200°.

On rectifie sur du sodium la première fraction. Le sodium se dissout en partie pour former un alcoolate et le carbure qui reste inaltéré bout à 178°. C'est du méthylcamphène engendré par la réaction

$$C^{11}H^{17}Cl + H^2 = HCl + C^{11}H^{18}.$$



Propriétés physiques. — Identiques à celles du méthylcamphène de la réduction du camphénylidène-éthanal :

$$D^{15} = 0,888$$
$$[\alpha]_D = +4°,28$$

(racémisation par HCl partielle).

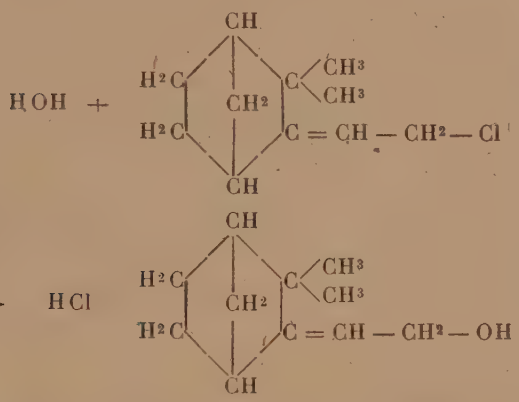
Nous en ferons plus loin une étude plus complète.

Combustion. — Matière, 0g,1042; CO^2, 0g,3350; H^2O, 0g,1160.

	Trouvé.	Calculé. pour $C^{11}H^{18}$.
C pour 100	87,6	88
H »	12,3	12

Les parties lourdes de l'opération sont constituées par de l'alcool C^{11} provenant de l'hydrolyse du chlorure en milieu chlorhydrique faible :

$$C^{11}H^{17} - Cl + H - OH = C^{11}H^{17}OH + HCl.$$



Oxydation spontanée de l'éthoxy-ol. — De l'oxyde mixte, conservé pendant 4 ans, donne la réaction des aldéhydes : recoloration du réactif fuchsine SO^2. Il donne une combinaison bisulfitique et le flacon est tapissé à sa base de cristaux. Ces cristaux sont de l'acide camphénylidène acétique pur. L'aldéhyde formée est l'aldéhyde correspondante. Cette autoxydation est singulière, car elle suppose une préalable isomérisation :

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}=CH-CH^2-O-CH^2-CH^3 \rightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}}=CH-CH-OH-CH^2-CH^3.$$

Le produit autoxydé dégage une forte odeur d'acide acétique.

SYNTHÈSES A PARTIR DU CHLORURE D'ALCOOL.

Nous avons pu réaliser plusieurs synthèses à partir du chlorure d'alcool :

1° Par doublement au moyen du sodium;

2° Par action du magnésium;

3° Par action sur l'alcoolate de sodium

$$(C^{10}H^{15} - CH^2ONa);$$

4° Par action du cyanure de sodium.

1° *Synthèse d'un carbure terpénique en* C^{22}. — On dissout 150g de chlorure d'alcool dans 500g d'éther anhydre, on introduit dans la solution 40g de sodium en fil. Dès le lendemain, il se dépose une poudre fine de chlorure de sodium et l'on voit peu à peu le sodium bleuir et se désagréger. Au bout de 4 à 5 jours la réaction est terminée : On filtre l'éther, on lave le sodium et le chlorure de sodium à l'éther. On distille l'éther et l'on entraîne à la vapeur d'eau. Le produit passe très peu et le résidu inentraînable est épuisé à l'éther. On sèche cet éther au sulfate de soude et l'on distille le résidu dans le vide. Il y a très peu de résines et le produit bout à un point remarquablement fixe.

$$P.E^{25} = 210°.$$

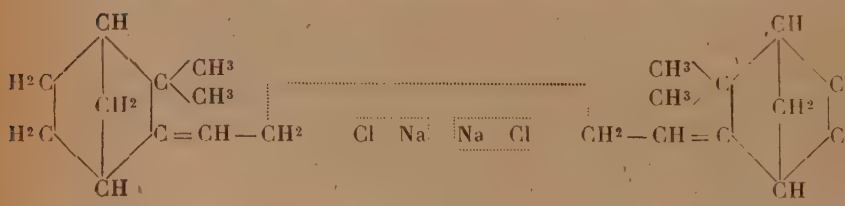
Huile épaisse très légèrement colorée :

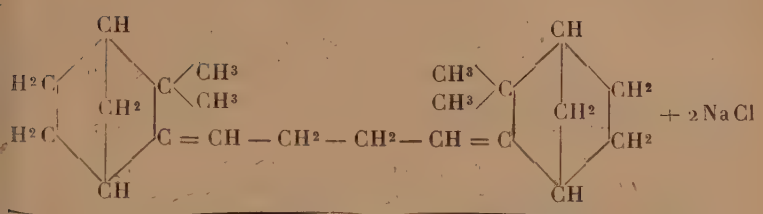
$$D^{15} = 0,952,$$
$$[\alpha_D] = +67,30.$$

Combustion. — Matière, 0g,1490; CO^2, 0g,4825; H^2O, 0g,1520.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{11}H^{17})^2$.
C pour 100.....	88,32	88,59
H »	11,34	11,4

La réaction est un doublement (réaction de Wurtz).





Dicamphénylidène-butane.

Propriétés chimiques. — Ce corps en solution dans CH Cl^3 prend du brome, mais il est difficile de connaître la capacité exacte de saturation à cause d'une coloration rougeâtre qui se développe et ne permet pas de saisir la fin de la bromuration.

Il est remarquablement stable vis-à-vis du permanganate aqueux, comparable en cela à un autre produit bimoléculaire de la série : l'éther-oxyde symétrique de l'alcool en C^{11}.

2° *Action du magnésium sur le chlorure d'alcool.* — On met, dans un ballon de 2^l, 20^g de magnésium avec 5^g de $C^2 H^5 Br$ et 30^g d'éther anhydre, on amorce une réaction magnésienne. On a dissous d'autre part dans 300^g d'éther anhydre 92^g de chlorure d'alcool C^{11} et 15^g de $C^2 H^5 Br$. La réaction amorcée se continue parfaitement et marche avec grand dégagement de chaleur. On la termine par une chauffe prolongée. On fait passer dans le magnésien supposé un courant de CO^2 parfaitement sec, en refroidissant la solution éthérée à l'eau glacée.

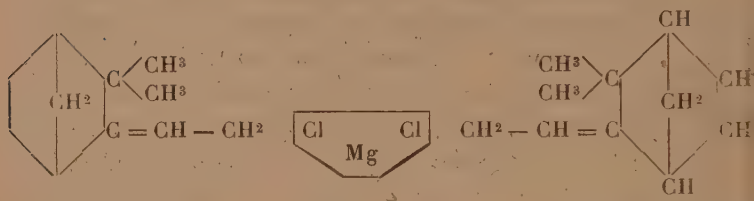
L'opération dure une dizaine d'heures. On traite à ce moment par de l'acide sulfurique dilué, mélangé de glace. On lave l'éther à l'eau, puis à la soude. Ces eaux de soude acidifiées par de l'acide sulfurique dilué ne donnent pas trace d'acide en C^{12} espéré. Il n'y a donc pas eu de magnésien et la réaction s'est déviée dans un autre sens, formation probable de Mg Cl^2 et doublement de la molé-

cule comme dans le cas de l'action du sodium. La solution éthérée est distillée et le résidu entraîné à la vapeur d'eau. Les parties inentraînables sont épuisées à l'éther et distillées dans le vide.

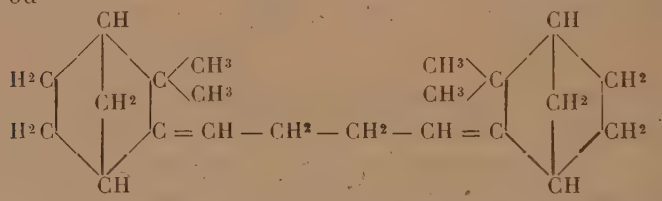
$$P.E_{25} = 210^{\circ},$$
$$D_{15} = 0,952.$$

Il y a identité parfaite avec le produit de la réaction de Würtz.

La réaction s'exprime donc parallèlement à celle-là :



d'où



3° Nous avons voulu préparer par une réaction classique régulière l'oxyde symétrique $C^{11}H^{17}—O—C^{11}H^{17}$ obtenu par déshydratation de l'alcool en C^{11} par HCl et par la potasse alcoolique

Dans 100g d'éther anhydre, on met 3g de sodium en fils. On ajoute 21g d'alcool C^{11}. Le sodium s'attaque bien et l'alcoolate se dissout presque entièrement. On ajoute après 3 jours de réaction 24g de chlorure d'alcool C^{11}. Du chlorure de sodium se précipite. On lave à l'eau, on sèche la liqueur et après avoir éliminé l'éther on rectifie le produit :

$$P.E_{20} = 235^{\circ} \text{ sous } 25^{mm},$$
$$D_{15} = 0,983$$

C'est l'oxyde symétrique en C^{22}.

4° *Synthèse du premier terme de la série en* C^{12} :

$$C^{10}H^{15} - CH^2 - CN.$$

On pulvérise soigneusement 80g de CNNa. On le dissout dans 200g d'eau. Il y a immédiate dissolution. On ajoute 300g d'alcool à 95 dans cette solution, on la chauffe à 50°-60° et on l'agite. On fait alors couler peu à peu 150g de chlorure d'alcool récemment distillé. La réaction est nettement exothermique. Après 1 heure d'agitation, la solution est encore décantable. Si l'on tarde, il se produit une coloration d'abord brune, puis noire qui empêche la séparation. On précipite par l'eau et l'on décante. Le nitrile brut est entraîné à la vapeur d'eau surchauffée vers 130°, en le chauffant au bain d'huile. Le produit cyané entraîné est séparé par distillation dans le vide du chlorure d'alcool et de l'alcool provenant de la saponification de ce dernier (d'ailleurs en petite quantité).

Propriétés physiques du nitrile en C^{12} ($P.E_{12} = 140°$).

$D_{15} = 0,959$; $D_{20} = 0,963$; $[\alpha]_D = +61°,20$.

Combustion. — Matière, 0g,1476; CO^2, 0g,4430; H^2O, 0g,1260.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{17}N$.
C pour 100	81,84	82,2
H »	9,4	9,7

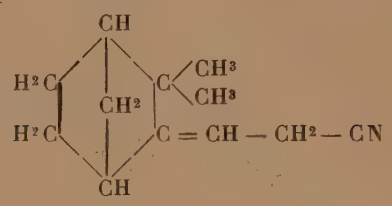
Dosage d'azote. — Poids matière, 0g,2077; volume trouvé, 14cm³,4 à 22°,5 sous 756mm.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100	7,968	8

Formule de dérivation. — La réaction de transformation est la suivante :

$$C^{10}H^{15} - CH^2 - Cl + Na - CN$$
$$= C^{10}H^{15} = CH^2 - CN + NaCl.$$

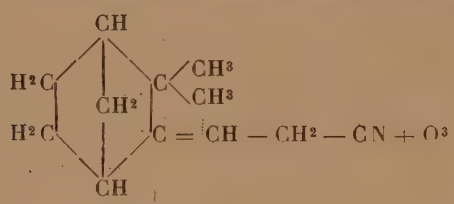
Formule de structure :

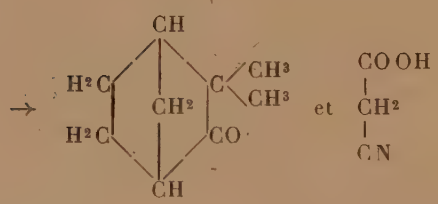


Oxydation au permanganate. — 10g de nitrile sont agités à la température ordinaire avec une solution de 20g de permanganate dans 500g d'eau. L'oxydation est immédiate. Traitement connu.

On fait la semi-carbazone : 3g cétone, 5g chlorhydrate, 10g d'acétate de soude. P. F. après deux cristallisations dans l'alcool : 223°-224°.

Ce résultat s'exprime par les schémas qui suivent :





HYDRATATION DU NITRILE C^{12}. ESSAI DE PRÉPARATION DU CAMPHENYLIDÈNE PROPANOÏQUE.

On dissout 50g de nitrile dans 250g d'alcool contenant en dissolution 50g de potasse caustique. On chauffe à reflux pendant 20 heures. Il y a dégagement régulier d'ammoniac et, si le nitrile est bien pur quand l'opération

est terminée, on ne trouve pas trace d'huile, ni d'amide. La transformation conduit entièrement au stade extrême de l'hydratation :

$$C^{10}H^{15}-CH^2-CN+2H^2O=C^{10}H^{15}-CH^2-COOH+NH^3.$$

On lave par précaution la solution alcaline à l'éther après en avoir chassé l'alcool par distillation. On refroidit la solution alcaline étendue, puis on acidifie à l'acide sulfurique dilué, avec précaution, et l'on épuise à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, on le sèche au sulfate de soude et on le distille. L'acide résiduaire est distillé dans le vide. P. E^{24} = 185°. Cet acide est sublimable et très facilement cristallisable. On peut le faire cristalliser dans l'éther et dans l'alcool. Il est très peu soluble dans l'éther (P. F. = 100°) qui est le solvant de choix :

$$[\alpha]_D = +41^\circ,16.$$

Neutralisation et combustion.

$$\left(\text{P. M. calculé pour } C^{10}H^{15}-CH^2-COOH = 194;\ \frac{SO^4H^2}{2} = 49.\right)$$

Neutralisation. — Première analyse : matière, $0^g,4200$; $\frac{N}{2}$ potasse, 4^{cm^3}, soit, en acide sulfurique,

$$0,0245 \times 4,3 = 0,10535$$

ou, pour la molécule (194),

$$\frac{0,1053 \times 194}{0,42} = 48,63.$$

Deuxième analyse (avec liqueur de potasse plus étendue) : matière, $0^g,4954$; potasse $\frac{N}{100}$, 51^{cm^3}, soit, en acide sulfurique, 0,12495 pour la molécule

$$\frac{0,12495 \times 194}{0,4954} = 48,930.$$

Combustion. — Matière, $0^g,1410$; CO^2, $0^g,3844$; H^2O, $0^g,1215$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{15}-CH^2-COOH$. (P. M. 194).
C pour 100	74,35	74,23
H »	9,46	9,28

CONSTITUTION DE L'ACIDE EN C^{12}.

Cet acide issu d'un nitrile dont la constitution est parfaitement définie, expérimentalement, ne nous a pas donné à l'oxydation permanganatique de la camphénylone pure.

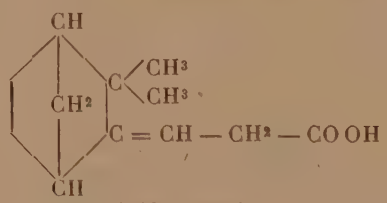
La semi-carbazone obtenue fondait, en effet, trop bas, vers 205° après deux cristallisations. La masse de la camphénylone était très faible par rapport à l'acide mis en œuvre. Il y avait plutôt formation d'acides hydroxylés huileux contrairement à ce que nous avons observé pour l'acide homologue inférieur, en C^{11}. Nous pensons qu'il y a dans ces différences de réactions des indices d'une structure différente, pour une grande partie au moins de l'acide en C^{12} étudié. Ce doit être un mélange riche en acide isomérisé, dérivé de l'isocamphane. Nous savons en effet que les acides de la forme

$$= CH - CH^2 - COOH$$

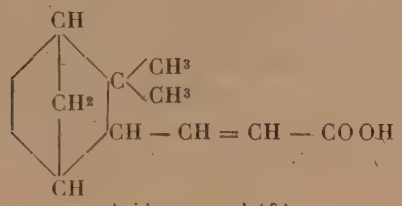
tendent vers la forme

$$- CH = CH - COOH$$

sous l'action de la potasse. Le mélange est constitué probablement des deux acides que nous schématisons ci-dessous :



Acide normal (α).

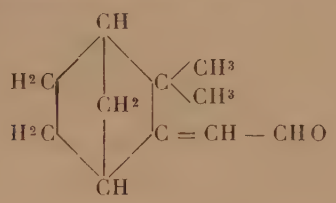


Acide anormal (β).

L'acide β donnerait à l'oxydation de l'aldéhyde camphénylanique dont la présence abaisserait le point de fusion de la semicarbazone de la camphénylone.

CHAPITRE IV.

Camphénylidène-6-éthanal $C^{10}H^{15} — CHO = C^{11}H^{16}O$



On obtient cette aldéhyde par oxydation avec le mélange de Beckmann de l'alcool en C^{11} dans les conditions suivantes :

100g d'alcool C^{11} sont dissous dans une égale quantité de benzine et ajoutés peu à peu à une solution refroidie vers 0° de 120g de bichromate et 320g d'acide sulfurique étendus à 1500cm³ de liquide par addition d'eau distillée. L'oxydation marche bien, si elle est conduite avec soin. Il se fait peu de résines, mais l'aldéhyde est toujours accompagnée d'un acide cristallisable qui est son produit normal d'oxydation. L'oxydation se poursuit d'abord à froid, puis on enlève la glace pour qu'elle se termine à température un peu plus élevée. Après une dizaine d'heures, on épuise à la benzine, on lave les solutions à

l'eau, puis à la soude diluée, puis à l'eau. La benzine séchée laisse un résidu huileux qu'on rectifie. Rendement 50 pour 100 d'aldéhyde du poids d'alcool chargé et 20 pour 100 d'acide qu'on sépare en acidifiant les eaux de soude du lavage de la solution benzénique.

Propriétés physiques :

$$P.E_{12} = 130^\circ,$$
$$P.E_{8} = 124^\circ,$$
$$D_{15} = 1,002,$$
$$[\alpha]_D = +72^\circ,58.$$

Soluble dans la plupart des solvants organiques : alcool, éther, benzine, ligroïne CS^2, CCl^4, $CHCl^3$.

Propriétés chimiques. — C'est une aldéhyde : se combine au bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée, mais très instable. Cette combinaison est normale $C^{10}H^{15}-CHOH-SO^3Na$, mais elle est hydrolysable par l'eau à la température ordinaire. Aussi n'avons-nous pu la préparer qu'en présence d'un grand excès de SO^3HNa. Si l'on dissout, sans chauffer, de la combinaison dans l'eau distillée et qu'on place dans un exciccateur desséché par de l'acide sulfurique, on voit la solution se troubler et de l'huile à odeur d'aldéhyde apparaître. Nous disons que la combinaison est normale parce qu'elle se régénère totalement, ce qui exclut la présence d'un sulfonate anormal.

On agite 200g d'aldéhyde à purifier avec 600g de bisulfite de soude et on laisse reposer une nuit. La combinaison se prend en une masse cristalline qu'on essore soigneusement et qu'on lave à la benzine 3 ou 4 fois. Pour l'avoir tout à fait pure, il est indiqué de la presser et de l'essorer sur pierre poreuse, puis de l'extraire à l'éther au soxhlet. On régénère l'aldéhyde en mettant en contact avec de l'eau et ajoutant de la soude diluée et froide en présence

de phtaléine du phénol comme indicateur. Les constantes de l'aldéhyde que nous avons données sont celles de l'aldéhyde purifiée au bisulfite.

Combustion. — Matière, $0^g,1873$; CO^2, $0^g,5313$; H^2O, $0^g,1640$.
Pour $C^{10}H^{15}-CHO$ ou $C^{11}H^{16}O$ (P. M. 164) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	80,27	80,4
H »	9,7	9,7

Cette combustion doit être faite avec l'aldéhyde provenant d'une distillation récente, en cœur de distillation. On met dans une ampoule tarée, immédiatement, et l'on ferme à la lampe à cause de l'autoxydation de l'aldéhyde à l'état d'acide.

Le camphénylidène éthanal recolore la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux (Schiff). Il ne subit pas la réaction de Cannizzaro [1].

On agite 20^g d'aldéhyde avec 18^g de potasse dissous dans 12^g d'eau.

On n'obtient pas d'émulsion et si l'on sépare l'huile qui surnage, on constate que c'est de l'aldéhyde inaltérée.

Semi-carbazone. — On agite 3^g d'aldéhyde avec un mélange dissous de 3^g de chlorhydrate de semi-carbazide et de 4^g d'acétate de soude.

On ajoute un peu d'alcool. Il y a prise en masse cristalline, la semi-carbazone brute est filtrée, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool bouillant. Elle est très peu soluble même à chaud. P. F. = 233°.

Combustion. — Matière, $0^g,1227$; CO^2, $0^g,2936$; H^2O, $0^g,1012$.
Pour $CO\begin{cases} N = C^{11}H^{16} \\ NH - NH^2 \end{cases}$ ou $C^{12}N^3H^{19}O$ (P. M. 221) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	65,2	65,1
H »	9,1	8,5

[1] CANNIZZARO, *Liebig's Annalen*, t. 88, 1853, p. 129.

Dosage d'azote. — Matière, $0^g,1000$; volume, 16^{cm^3} à $22^\circ,5$ sous 763^{mm}.

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	18,56	19

OXIME $C^{10}H^{15}-CH=NOH$.

Camphénylidène-éthanal oxime. — On dissout dans une fiole à fond plat : 38^g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 50^{cm^3} d'eau.

On ajoute une solution de 38^g de carbonate de potasse dans 50^g d'eau. On fait couler dans cette solution mixte, peu à peu, et en refroidissant à l'eau une solution de 72^g d'aldéhyde C^{11} dans 200^{cm^3} d'alcool. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on précipite par l'eau et l'on épuise à l'éther. On lave l'éther à l'eau, on le distille. On fait une légère tête de distillation et l'on obtient l'oxime pure, sous forme d'un liquide très visqueux, à odeur vireuse spéciale de $P.E^{15} = 160^\circ$.

Dosage d'azote. — Volume, $15^{cm^3},8$ à $23^\circ,5$ sous 769^{mm}.
Pour $C^{10}H^{15}-CH=NOH=C^{11}H^{17}NO$:

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	7,43	7,82

Chlorhydratation. — L'oxime donne un chlorhydrate solide, insoluble dans l'éther anhydre, que nous avons préparé par saturation d'une solution éthérée par HCl sec. Le chlorhydrate se précipite sous forme d'un corps blanc, cristallin.

20^g d'oxime huileuse sont dissous dans 20^g d'éther anhydre.

On fait passer un courant de HCl sec par un tube très large, sans refroidir. Tout se prend en masse cristalline. On régénère l'oxime par action d'une solution diluée de soude. On neutralise par de l'acide sulfurique dilué, épuise à l'éther, lave l'éther à l'eau, distille l'éther. L'oxime régénérée brute est épaisse comme le produit

initial et bout au même point. Nous n'avons pu l'obtenir cristallisée.

Déshydratation de l'oxime. — On ajoute à 40^g d'oxime, 60^g d'anhydride acétique. Il y a un notable dégagement de chaleur. On chauffe par surcroît à reflux pendant 1 heure pour que la réaction soit totale; elle s'exprime par l'équation

$$C^{10}H^{15} - CH : NOH + (CH^3 - CO)^2O = 2\,CH^3.COOH + C^{10}H^{15}CN.$$

On distille dans le vide après avoir précipité par l'eau, épuisé à l'éther, lavé les éthers à l'eau et distillé le solvant.

$$P.E_6 = 132^\circ,$$
$$P.E_{10} = 140^\circ.$$

Propriétés physiques du nitrile C^{11} :

$$D_{15} = 0,987,$$
$$D_{20} = 0,983,$$
$$[\alpha]_D = +110^\circ.$$

Dosage d'azote. — Volumé, $12^{cm^3},6$ à 27° sous 772^{mm}.
Pour $C^{10}H^{15} - CN = C^{11}H^{15}N$:

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	8,44	8,69

Combustion. — Matière, $0^g,2435$; CO^2, $0^g,7324$; H^2O, $0^g,1979$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{15}N$ (P. M. 161).
C pour 100.....	82,02	81,98
H »	9,02	9,30

Saponification du nitrile. — On chauffe pendant 36 heures 6^g de nitrile avec 6^g de potasse dissous dans 30^g d'alcool.

Il n'y a aucun dégagement d'ammoniaque et, dans les

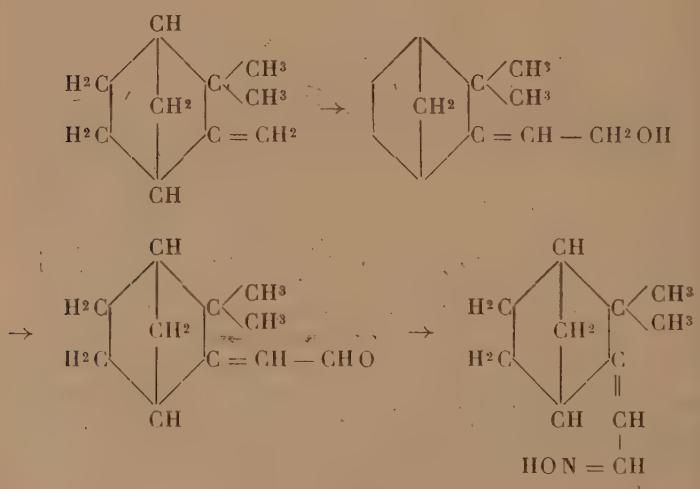
eaux de potasse, on ne trouve rien par acidification. Le produit neutre cristallise en masse. On le sépare du nitrile non hydraté par entraînement à la vapeur d'eau, puis on filtre, sèche à l'étuve et cristallise dans l'éther. On l'obtient pur par recristallisation dans l'éther, solvant dans lequel il est peu soluble. P. F. = 192°. On fait l'analyse de ce produit, c'est l'amide en C^{11}. Le nitrile de l'acide en C^{11} n'est donc pas hydratable complètement. La réaction s'arrête au premier stade de l'hydratation :

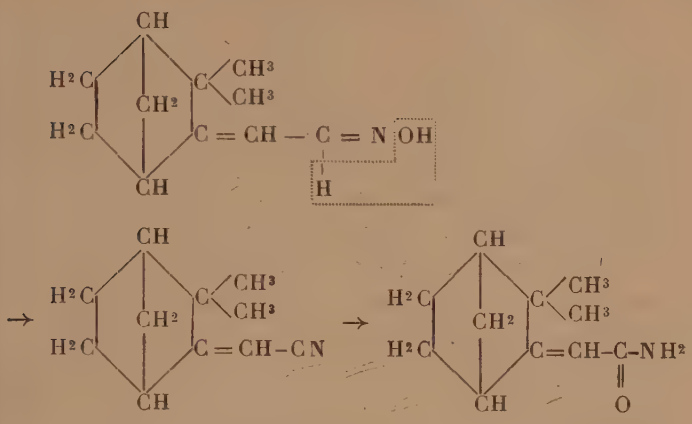
$$C^{10}H^{15}-CN + H^2O = C^{10}H^{15}-CO-NH^2 \text{ (simple addition).}$$

Analyse. — Matière, $0^g,1531$; azote, $10^{cm^3},8$ à 22°,5 sous 763^{mm}.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100....	8,18	7,82

Cet amide est parfaitement stable. Nous n'avons pu l'hydrater par chauffe avec l'acide sulfurique, ni par diazotation dans l'acide sulfurique. Arrêtons-nous un instant pour établir les rapports schématiques de tous ces corps entre eux.





Remarquons que dans l'oxydation de l'alcool en C^{11} au mélange chromique, il n'y a aucune transposition à l'état de dérivé camphanique.

La chaîne latérale se trouve exclusivement touchée par l'oxydation. C'est un premier exemple de stabilisation du noyau du camphénylane par la substitution d'un groupe $CH^2.OH$.

ESSAI D'ÉNOLISATION DE L'ALDÉHYDE EN C^{11}.

On chauffe à reflux 75^g d'aldéhyde en C^{11}, 125^g d'anhydride acétique, 5^g d'acétate de soude fondu et sec (poudre impalpable) pendant 3 heures. On précipite par beaucoup d'eau pour détruire l'excès d'anhydride. La destruction dégage beaucoup de chaleur. On lave avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau. On sèche la solution éthérée au sulfate de soude, puis on distille. Il y a de la résinification et le produit régénéré bout à 126°-130° sous 10^{mm}. La densité à 15° est de 1002. C'est de l'aldéhyde inaltérée. Il n'y a donc pas eu d'énolisation, bien que notre aldéhyde possède au voisinage du groupe CH O un carbone portant un atome d'hydrogène.

Par contre, nous avons pu préparer avec d'excellents rendements le diacétate d'aldéhyde correspondant à l'hydrate d'aldéhyde. Nous nous sommes placé dans les conditions décrites par Knœvenagel dans un travail détaillé sur l'acétylation des aldéhydes (1). Nous avons choisi comme catalyseur des traces d'acide sulfurique.

On prépare de l'anhydride acétique à 1 pour 100 d'acide sulfurique à 66° B. On prend 25g d'anhydride ainsi préparé et l'on y ajoute, en refroidissant à l'eau, peu à peu 30g de camphénylidène éthanal. La réaction tend à dégager beaucoup de chaleur. On la modère et l'on ne dépasse pas 45° par affusions d'eau froide ou même glacée. Quand la température est redevenue normale, on ajoute 3g d'acétate de soude anhydre pulvérisé pour détruire l'acide sulfurique :

$$2\,CH^3.COONa + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2\,CH^3COOH.$$

On peut ainsi distiller sans laver à l'eau. On filtre pour séparer le sulfate de soude, puis on ajoute un peu d'éther pour laver et l'on distille dans le vide.

Première fraction avant 160° sous 25mm.

Deuxième fraction, diacétate 165° sous 25mm.

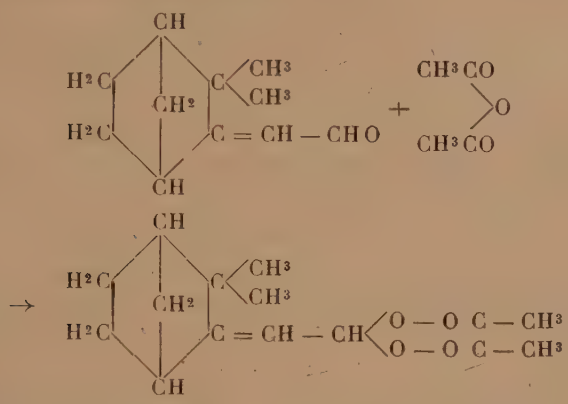
Ce corps cristallise spontanément à la deuxième rectification. Les rendements sont à peu près quantitatifs, pas de résines.

Point de fusion du diacétate essoré sur plaque de porcelaine et broyé avec de l'alcool deux fois : 54°-55°. Il se dissocie un peu dans ce solvant. On l'a tout à fait pur par cristallisation dans l'éther anhydre. P.F. = 54°-55°.

Ce corps ne se conserve pas bien. Au bout de quelque temps, il exhale une forte odeur d'anhydride acétique. Voici les formules qui expriment la formation et la struc-

(1) Knœvenagel, *Liebig's Ann.*, t. 408, 1914, p. 111.

ture du diacétate d'aldéhyde :



Indice de saponification. — Matière, $0^g,855$; potasse alcoolique employée à la saponification $12^{cm^3},8$; en potasse

$$0,028 \times 12,8 = 0,3584,$$

soit pour la molécule

$$\frac{0,3584 \times 266}{0,855} = 111,502.$$

Théorie :

$$266 = 2\,KOH = 112\,KOH.$$

Indice pour 100 :

$$\frac{111,502 \times 100}{112} = 99,55.$$

Il s'agit bien d'un éther diacétique.

CHAPITRE V.

Acide C^{11}. Camphénylidène-6-éthanoïque.

Nous avons trouvé ce produit comme deuxième stade de l'oxydation de l'alcool en C^{11} au mélange chromique. On le purifie par une première salification (transformation en sel de soude, lavage de la solution de sel de soude par un solvant, puis précipitation de l'acide par acidification à l'acide sulfurique dilué). Puis on le distille dans le vide. P. $E^{19} = 181^0$.

On le fait cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine et on l'obtient très blanc de ces solvants, en cristaux brillants de P. F. = 124°-125°. On le confronte avec l'acide de la carbonatation du magnésien de l'Ω-bromocamphène. Ils sont identiques.

Analyses. — Première analyse : matière, $0^g,2300$; CO^2, $0^g,6156$; H^2O, $0^g,1742$.

	Trouvé.	Calculé (a).
C pour 100	72,98	73,33
H »	8,42	8,88

Deuxième analyse : matière, $0^g,2724$; CO^2, $0^g,7303$; H^2O, $0^g,2134$.

	Trouvé.	Calculé (a).
C pour 100	73,09	73,33
H »	8,70	8,88

(a) Pour $C^{10}H^{15}-COOH$ (acide camphène-carbonique). P.M. 180.

RETOUR AU CARBURE GÉNÉRATEUR.

L'acide camphénylidène éthanoïque, chauffé au bain d'huile à reflux pendant quelques heures, perd les éléments de l'acide carbonique en se transformant en camphène selon la réaction

$$C^{10}H^{15}.COOH = CO^2 + C^{10}H^{16}.$$

Nous tenons ce camphène pour du camphène semi-cyclique chimiquement pur. Nous l'avons identifié par sa combustion, son point de solidification, son point d'ébullition, sa transformation en camphre et camphoroxime.

Pendant la pyrogénation, il y a racémisation et le camphène de dégradation est inactif sur la lumière polarisée.

Propriétés physiques du camphène régénéré de l'acide :

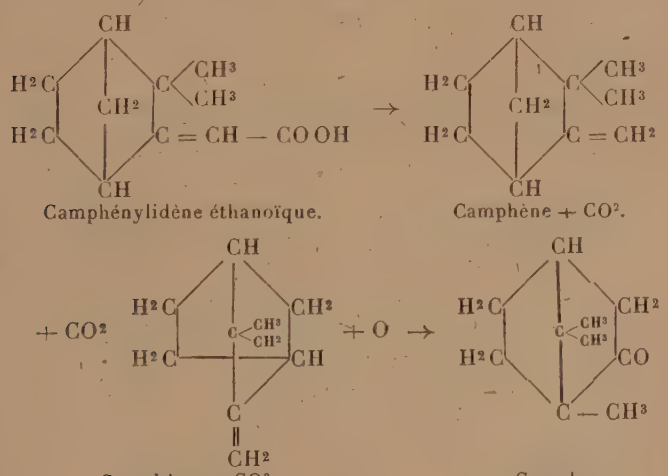
$$P.E_n = 158°-160°,$$
$$P.S. = 45°-46°,$$
$$[\alpha]_D = \pm 0.$$

Combustion. — Matière, $0^g,2671$; CO^2, $0^g,8624$; H^2O, $0^g,2678$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}=136$.
C pour 100.....	88,01	88,2
H »	11,14	11,7

Oxydation de ce camphène par le mélange de Beckmann. — On chauffe au bain-marie, en agitant, 20^g de camphène de dégradation avec 30^g de bichromate de soude et 120^g d'acide sulfurique à 53° B. On étend à 500^{cm^3}. Au bout de 10 heures, le camphène s'est transformé en un produit à odeur camphrée intense, fondant beaucoup plus haut. On le fait cristalliser dans l'alcool plusieurs fois et l'on atteint le point de fusion du camphre racémique : 176°-177°.

Caractérisation par oximation. — On transforme ce camphre en oxime par le procédé de Béhal [1] : on chauffe pendant quelques heures 10^g de camphre dans 20^g d'alcool à 95° avec 5^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5^g de Zn O. On filtre bouillant. P. F. = 120°. Nous avons le nouvel enchaînement :



[1] Béhal, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIII, p. 835.

ÉTHÉRIFICATION.

On chauffe à reflux pendant 3 heures au bain d'huile (température 125°) : 50g d'acide camphénylidène éthanoïque, 25g d'alcool éthylique à 95°, 12g d'acide sulfurique concentré.

On fait d'abord le mélange d'alcool et d'acide sulfurique, puis on y introduit l'acide organique. Après chauffage, il y a décantation de l'acide sulfurique dilué. On sépare cet acide, on lave à l'eau, on prend par un solvant (benzine), on lave cette dissolution avec du CO^3HNa. On décante, on sèche au sulfate de soude. On distille le solvant, puis l'éther formé. P. $E^{22} = 150°$. Le rendement est de 80 pour 100 de l'acide employé. $D^{20} = 1008$.

$$C^{10}H^{15}.COOH + C^2H^5.OH = C^{10}H^{15}.CO.O.C^2H^5 + H^2O.$$

Analyses.

Combustion de l'éther éthylique. — Matière, $0^g,2662$; CO^2, $0^g,7302$; H^2O, $0^g,2340$.

Pour $C^{10}H^{15} - COO - C^2H^5 = C^{13}H^{20}O^2$ (P. M. 208) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	74,8	75
H »	9,76	9,66

Indice de saponification. — Substance, $0^g,300$; liqueur de potasse employée (14,8 — 11,9), $2^{cm^3},9$; en $KOH\frac{N}{2}$:

$$0,028 \times 2,9 = 0,0812.$$

Pourcentage :

$$\frac{0,0812 \times 208}{0,3 \times 56} = 100,5 \text{ en éther de P. M. 208.}$$

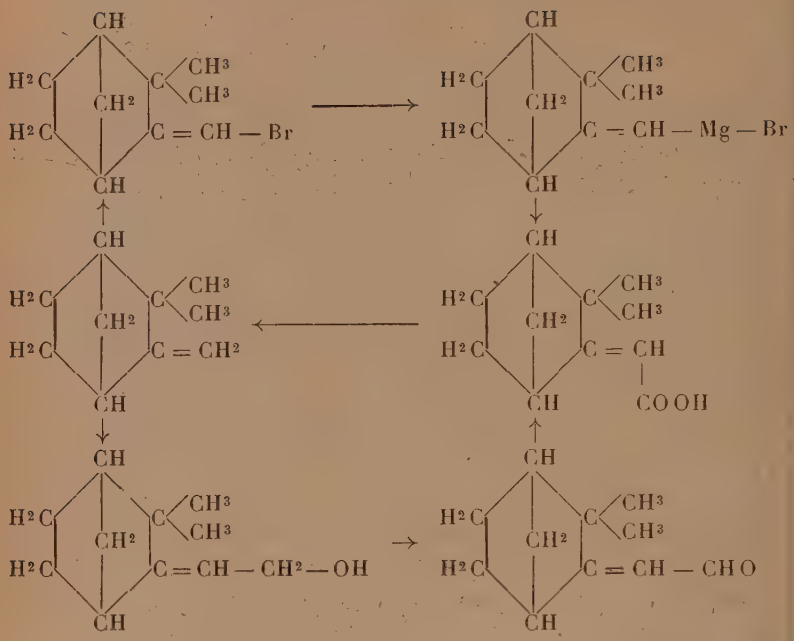
ÉTABLISSEMENT DE LA CONSTITUTION DE L'ACIDE.

On fait l'oxydation permanganique dans les mêmes conditions que celles qui ont été indiquées dans l'oxydation de l'acide de synthèse du bromocamphène-magnésium. L'acide se scinde nettement en acide oxalique et camphénylone droite. *C'est un procédé de préparation de camphénylone très pure.* Cette camphénylone est de suite cristallisée et fond à + 36°. Son point d'ébullition est de 190°. Son pouvoir rotatoire de + 29°,82 (1). Nous la caractérisons par sa semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 223°-224°. De la constitution de l'acide, on tire celle de l'aldéhyde puisque l'alcool est constitué comme l'acide. Nous n'entrons pas ici dans les détails expérimentaux qui sont la répétition de que nous avons dit pour l'acide de synthèse bromomagnésien.

L'enchaînement de toutes ces réactions est exprimé ainsi qu'il suit :

---

(1) Nous avons essayé de faire la combustion de camphénylones de diverses origines, obtenues du camphène par oxydation aux vapeurs nitreuses, du camphène par oxydation au permanganate de potasse, de l'acide en C^{11} par oxydation au permanganate, de l'alcool en C^{11} par oxydation au permanganate. Nous avons fait plus de vingt combustions et jamais nous n'avons trouvé de résultat exact. Nous avons fait faire des combustions par M. le Dr Erculisse, directeur du laboratoire de campagne de l'Armée belge. Les mêmes résultats défectueux ont été obtenus. Il y avait toujours un déficit en carbone de 2 à 8 pour 100. Des analyses succédant à d'autres analyses défectueuses ne donnaient pas de meilleurs résultats. Il n'y avait pas de formation de graphite incombustible dans les conditions de l'expérience. La camphénylone brûle très difficilement et une partie traversait le champ de la combustion sans être atteinte, d'où l'erreur. Nous signalons le fait aux chimistes qui pourront se heurter aux mêmes difficultés. Par contre, la semi-carbazone donne à la combustion, des résultats très exacts.



L'aldéhyde elle-même s'autoxyde si on la conserve dans un flacon mal bouché, on ne tarde pas à voir les parois du flacon se couvrir de cristaux. On peut intensifier cette autoxydation par barbotage d'air ou d'oxygène, surtout en présence d'un sel d'argent qui joue le rôle de catalyseur :

$$C^{10}H^{15} - CHO + O = C^{10}H^{15} - COOH.$$

PRÉPARATION DU CHLORURE D'ACIDE
(chlorure de camphénylidène-6-éthanoyle).

On met dans un petit ballon 41^g de perchlorure de phosphore. On refroidit à la glace et l'on fait peu à peu tomber sur le chlorure de phosphore 55^g d'acide camphénylidène éthanoïque. Il y a liquéfaction complète et grand dégagement de chaleur. La réaction a lieu suivant

$$PCl^5 + C^{10}H^{15} - COOH = POCl^3 + HCl + C^{10}H^{15} - COCl.$$

On distille une première fois dans le vide :

1° $PO\,Cl^3$ avant 130° sous 15^{mm};
2° $C^{10}H^{15}CO.Cl$, 140°-145° sous 15^{mm}.

On rectifie cette fraction une deuxième fois. $P.F^{16} = 145°$.

Analyses.

Indice de saponification. — Pour $C^{11}H^{15}OCl$ (P. M. = 198.5) : Calculé

$$2\,KOH = 56 \times 2 = 112.$$

Matière, $0^g,3060$; potasse employée $\frac{N}{20}$, $6^{cm^3},2$,

$$0,028 \times 6,2 = 0,1736,$$

soit pour la molécule

$$\frac{0,1736 \times 198,5}{0,306} = 112,61.$$

Indice :

$$\frac{112,61}{112} = 100,54.$$

On pèse rapidement le chlorure et l'on y ajoute immédiatement 10^{cm^3} de potasse alcoolique titrée qu'on laisse en contact, à froid, puis on chauffe pendant 2 heures pour déterminer la réaction totale :

$$C^{10}H^{15}CO\,Cl + 2\,KOH = C^{10}H^{15}.CO\,OK + KCl + H^2O.$$

Dosage du chlore par la liqueur de sulfocyanure dans le chlorure d'acide.

Première analyse. — Pour $C^{11}H^{15}OCl$:

	Calculé.
Chlore pour 100.....	17,8

Matière, $0^g,2240$; 20^{cm^3} liqueur d'argent, $19^{cm^3},6$ liqueur de sulfocyanure. Après titrage, la liqueur ne correspond plus qu'à $8^{cm^3},2$ de sulfocyanure, soit $(19°,6 - 8°,2) = 11°,4$ correspondant à

$$\frac{0,071 \times 11,4}{19,6} = 0,04129\,Cl,$$

ou pour 100 :

$$\frac{0,04129 \times 100}{0,224} = 18,43.$$

Deuxième analyse. — Matière, 0g,2877; 14cm³,4 de liqueur sulfocyanure pris par Cl, soit en Cl :

$$\frac{0,071 \times 14,4}{19,6} = 0,052\,16,$$

ou pour 100 :

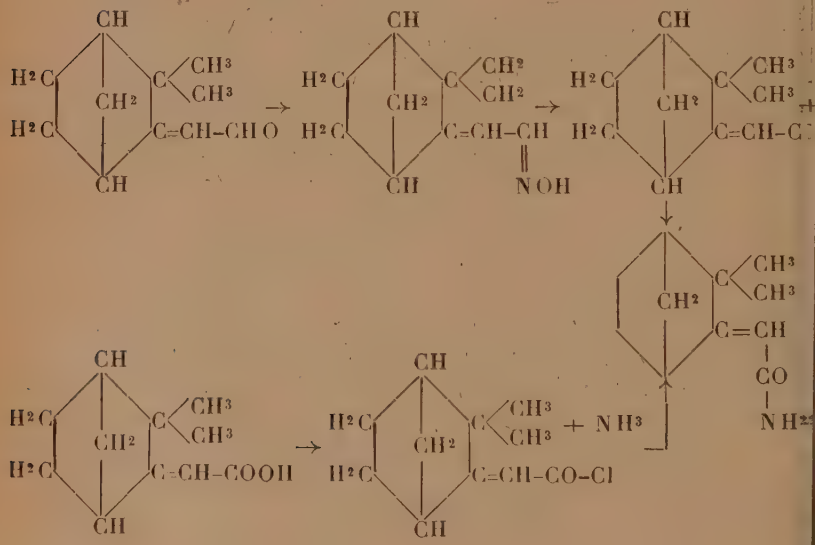
$$\frac{0,052\,16 \times 100}{0,2877} = 18,129.$$

TRANSFORMATION DU CHLORURE D'ACIDE EN AMIDE

$C^{10}H^{15} - CO - NH^2$.

On verse goutte à goutte du chlorure d'acide dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse, refroidie. L'amide se précipite cristallisée. On laisse en contact pendant quelques heures, puis on essore, on lave copieusement à l'eau. On sèche à l'étuve et l'on fait cristalliser dans l'alcool. P. F. (après cristallisation) = 192°. On confronte ce produit avec de l'amide obtenu par hydratation du nitrile et l'on constate ce qu'on prévoyait : les deux corps sont identiques.

Exprimons ce résultat par quelques schémas de relation :



Dosage d'azote de l'amide (du chlorure d'acide). — Matière, $0^g,2010$; $13^{cm^3},4$ à 22° sous 762^{mm}.

Pour $C^{10}H^{15}-CO-NH^2 = C^{11}H^{17}NO$:

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	7,73	7,82

L'amide cristallise en cristaux brillants, inodores, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool à 95°, d'où l'on peut le précipiter par addition d'eau.

RÉDUCTION DE L'ACIDE CAMPHÈNECARBONIQUE.

Préparation de l'acide isocamphane carbonique ou homocamphénylanique. — 60^g d'acide éthylénique en C^{11} sont dissous dans 1000^g d'alcool amylique; on fait couler cette solution sur 115^g de sodium (Na^5, grand excès d'hydrogène). L'opération est terminée par chauffe au bain d'huile. On entraîne à la vapeur d'eau, on acidifie avec précaution à l'acide sulfurique dilué et froid et l'on épuise à la benzine; la solution benzénique est lavée avec un peu plus de la quantité théorique de soude. La solution du sel de soude est soumise à l'oxydation au permanganate de potasse pour le cas d'une réduction incomplète; s'il reste de l'acide camphénylidène acétique, il sera dégradé par oxydation. En fait, le permanganate ne se décolore plus par entraînement à la vapeur d'eau, on ne trouve pas de camphénylone, la réduction est donc totale.

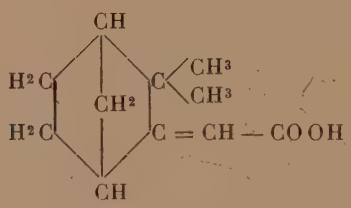
On acidifie en refroidissant et, avec précaution, on épuise à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, séché, puis distillé. Le résidu constitue l'acide camphénylène acétique brut. On distille dans le vide et l'on obtient l'acide hydrogéné sous forme d'un liquide épais, incolore qui cristallise lentement. P. E_{20} = 165°-168°.

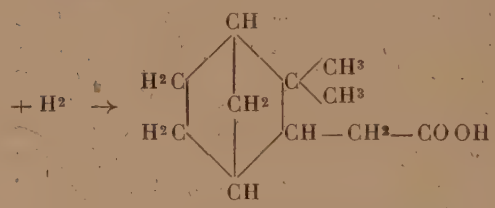
Inactif sur la lumière polarisée. Par nature, cet acide n'est pas inactif, c'est le racémique.

On le fait cristalliser dans l'éther; il cristallise lentement

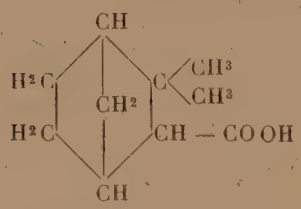
en houppes. On le triture sur plaque de porcelaine poreuse. On l'obtient à peu près sec. On en fait aussi cristalliser dans l'alcool. Le produit sent un peu l'acide valérianique provenant de l'oxydation de l'alcool amylique. On l'entraîne à la vapeur d'eau. Puis on fait recristalliser le résidu dans l'alcool. On le fait égoutter et l'on essore sur plaque poreuse. P. F. (sans netteté) = 75°-76°.

Cet acide est l'homologue normal de l'acide camphénylanique.





Acide isocamphane carbonique.



Acide camphénylanique.

Neutralisation. — Pour $C^{10}H^{17}-COOH$ (P. M. = 182) calculé en $SO^4H^2 = 49$.

Substance, $0^g,4362$; potasse $\frac{N}{20}$, 48^{cm^3},

$$0,00245 \times 48 = 0,1176 \text{ en } SO^4H^2.$$

Pourcentage :

$$\frac{0,1176 \times 182}{0,4362} = 49,05.$$

Combustion. — Matière, $0^g,1400$; CO^2, $0^g,3712$; H^2O, $0^g,1258$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$.
C pour 100.....	72,3	72,52
H »	9,93	9,88

CHAPITRE VI.

Réduction par l'hydrogène naissant de l'aldéhyde en C^{11}. Préparation de l'Ω-méthylcamphène.

Nous avons soumis l'aldéhyde en C^{11} à la réduction par la méthode nouvellement créée par Clemmenssen [1] et qui consiste en l'hydrogénation, par action du zinc amalgamé sur l'acide chlorhydrique dilué, des corps contenant un groupe carbonyle secondaire ou un groupe CHO aldéhydique.

On met dans un ballon de 8^l, 260^g de zinc qu'on amalgame avec 10^g de $HgCl^2$. On laisse en contact quelques heures. On décante, on jette les eaux et l'on coule sur le zinc 1200^g d'acide chlorhydrique commercial étendus avec 3800^{cm^3} d'eau. On chauffe au bain d'huile et quand il y a un tumultueux dégagement d'hydrogène, on fait couler peu à peu 85^g d'aldéhyde. On chauffe à reflux pendant 6 heures. On entraîne à la vapeur d'eau. Les rendements sont assez bons et l'on obtient de 50^g à 60^g de produit entraîné. C'est du méthylcamphène souillé d'alcool C^{11} qui se produit concurremment au carbure. Pour le purifier, on le distille sur du sodium.

---

[1] Clemmenssen, *loc. cit.*

Propriétés physiques :

$$P.E_n = 178^\circ; \quad D_{15} = 0,884; \quad [\alpha]_D = +4^\circ.$$

Ce corps est beaucoup moins actif que l'aldéhyde dont il est dérivé. Il doit y avoir racémisation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Combustion. — Matière, $0^g,1313$; CO^2, $0^g,4215$; H^2O, $0^g,1432$. Pour $C^{10}H^{15} - CH^3 = C^{11}H^{18}$ (P. M. = 150) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	87,5	88
H »	12,2	12

Le méthylcamphène que nous avons préparé est de constitution camphénique vraie, c'est-à-dire qu'il contient comme base le noyau du camphénylane. Il est tout à fait distinct de l'homocamphène préparé par Wallach à partir du méthylbornéol [1]. Ce dernier corps est solide (P.F. = 28°) et son point d'ébullition beaucoup plus bas : 166°-168°. Par oxydation, il donne de l'acide α-bornéol carbonique, puis du camphre.

L'Ω-méthylcamphène a été soumis à l'oxydation permanganique pour établir sa formule de constitution. Dans un appareil à agitation, on dissout 64^g de permanganate de potasse, $7^g,5$ de potasse caustique dans 3700^g d'eau. On fait couler peu à peu, en agitant 25^g de méthylcamphène. Les eaux, au bout de 10 heures, sont décolorées. On entraîne à la vapeur d'eau. On recueille un produit à odeur camphrée qu'on épuise à l'éther après avoir salé les eaux. On distille l'éther et, sur le résidu, on prélève 2^g qu'on soumet à l'action de la semi-carbazide (solution mixte de chlorhydrate de semicarbazide et de

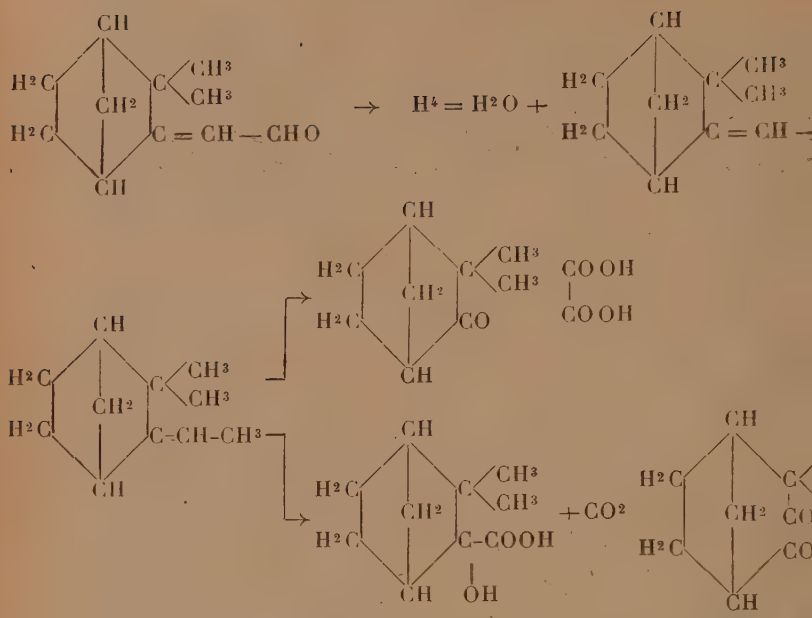
---

[1] Wallach et Wienhaus, *Sur l'homocamphène* (*Centralblatt*, 1907, p. 1748); extrait de *Liebig's Ann.*, t. 353, 1907, p. 209-227.

CH^3COONa). On purifie la semi-carbazone par filtration, entraînement à la vapeur d'eau pour en enlever les huiles et cristallisation dans l'alcool. P.F. = 223° 224°. On l'identifie avec la semi-carbazone type. Dans les eaux, on caractérise l'acide oxalique. On les concentre dans le vide après filtration et l'on acidifie par H Cl. On épuise à l'éther : on obtient environ 2g d'un acide sirupeux qui doit être un mélange.

Nous oxydons cet acide au bichromate et acide sulfurique et entraînons à la vapeur d'eau. Il s'entraîne une huile à odeur de camphénylone. Les eaux de chrome réduites sont épuisées à l'éther. On distille l'éther et l'on a comme résidu un acide cristallisable, mais souillé de résine. On le transforme en sel de soude, très soluble. On le reprécipite, le reprend à l'éther, il fond alors à 130°. On le dissout dans l'eau, dont on l'obtient en petit cristaux de P.F. = 134°-135°. On l'identifie à de l'acide camphène camphorique type. L'oxydation du méthylcamphène donne surtout de la camphénylone, de l'acide oxalique et accessoirement de l'acide oxycamphénylanique (qui s'est oxydé au bichromate à l'état de camphénylone) et de l'acide camphène camphorique, ces deux derniers acides en quantité extrêmement faible. Remarquons que l'oxydation permanganique a été faite dans les conditions qui, avec le camphène, donnent selon O. Aschan l'acide camphénique en quantité prépondérante. La tendance à l'extension de l'un des noyaux est moins grande que dans le cas du camphène et moins grande aussi que dans le cas du camphénylidène-éthanol. La conclusion, c'est que la liaison double se coupe ici plus facilement.

Exprimons ces faits par les formules :



Oxydation de l'Ω-méthylcamphène par le mélange chromique. — On chauffe au bain-marie en agitant vivement 50g de méthylcamphène et une solution de 65g bichromate de soude et 250g d'acide sulfurique à 53° B. dans 1000g d'eau. Au bout de 10 heures, le bichromate est à peine altéré. Le produit régénéré de l'oxydation est distillé, il y a un peu de résines, mais la majeure partie bout à 178°; c'est du méthylcamphène inaltéré. S'il y a un produit d'oxydation, il ne se trouve qu'à l'état de traces. Dans les mêmes conditions et pendant le même temps, un essai témoin est fait avec du camphène qui se transforme intégralement en camphre.

C'est un exemple de stabilisation par substitution latérale.

Chlorhydratation du méthylcamphène. — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans du méthyl-

camphène refroidi par un courant d'eau. *Pas d'absorption, pas d'élévation de température.* Le produit de la réaction est distillé : 1° dans le vide $P.E_{17} = 76^{o}$, puis à la pression normale $P.E_{n} = 178^{o}$. $D_{15} = 0,884$. C'est du méthylcamphène inaltéré. *C'est un deuxième exemple de stabilisation.*

Acétylation du méthylcamphène. — On chauffe au bain-marie 30^{g} de méthylcamphène, 50^{g} d'acide acétique ; $0^{g},5$ d'acide sulfurique pendant 5 heures. On lave à l'eau, épuise à l'éther, sèche l'éther, distille le solvant, puis le produit. Il y a très peu d'acétate, 2^{g} ou 3^{g} de P. E. = 120°-130° sous 10^{mm}. Le reste, méthylcamphène inaltéré.

TRANSPOSITION.

Action sur le méthylcamphène de l'acide bromhydrique sec. — On fait passer un courant de H Br sec (engendré par bromuration de $C^{6}H^{6}$ en présence de $Al\,Cl^{3}$ et purifié par passage sur du phosphore). Il y a absorption, avec un grand dégagement de chaleur qu'on modère en refroisant au moyen d'affusions d'eau froide. On distille dans le vide. Après une petite quantité de parties légères, passe le bromhydrate dont le point d'ébullition est de 108°-110° sous 17^{mm}. Le méthylcamphène stable vis-à-vis de l'oxydation bichromatique et de l'acide chlorhydrique, se laisse donc transposer par HBr. $D_{15} = 1,175$.

Combustion en présence de fil d'argent. — Matière, $0^{g},1627$; CO^{2}, $0^{g},3411$; $H^{2}O$, $0^{g},1256$.

Pour $C^{11}H^{18} - HBr$ ou $C^{11}H^{19}Br$ (P. M. = 231) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	57,1	57,1
H »	8,5	8,22

Dosage de brome (Baubigny). — Matière, $0^{g},2200$; Ag Br, $0^{g},1810$ (Br, 0,077; calculé, 0,076).

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{19}Br$.
Br pour 100.....	35	34,63

CHAPITRE VII.

Synthèses de produits de condensation cétoniques en C^{14} et C^{15}.

L'aldéhyde homoterpénique est susceptible de se condenser avec les cétones. Nous avons ainsi réalisé la synthèse de deux cétones diéthyléniques en C^{14} et C^{15}. Remarquons que l'édification de cette dernière constitue le passage de la série terpénique à la série sesquiterpénique par des réactions régulières.

CÉTONE $C^{14}H^{20}O$.

On dissout 100g d'aldéhyde dans 300g d'acétone et l'on y ajoute 5g d'alcoolate de sodium aussi sec que possible et réduit en poudre impalpable. Il y a échauffement. La température monte jusqu'à 27°. L'alcoolate se dissout en grande partie. Au bout de 2 jours de contact, l'odeur de l'aldéhyde a disparu. On neutralise l'alcali par addition d'un peu d'acide acétique. On distille l'acétone en excès. on lave à l'eau, épuise par de l'éther et distille l'éther après l'avoir séché. Puis on rectifie dans le vide.

Première distillation : $P.E_{10} = 110°-162°$.

Deuxième distillation :

1° $P.E_{12} = 130°-160°$ (mélange aldéhyde et produit de condensation);

2° $P.E_{12} = 160°$ (produit de condensation).

Ce produit est un liquide assez épais, légèrement ambré.

Combustion. — Matière, 0g,2220; CO^2, 0g,6684; H^2O, 0g,2010

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O$ (P. M. = 204).
C pour 100	82,10	82,3
H »	10,05	9,9

Propriétés physiques :

$$P.E_{12} = 160^{\circ}; \qquad D_{15} = 0,980.$$

Soluble dans les solvants organiques usuels.

Propriétés chimiques. — Dans les conditions habituelles, paraît ne pas se combiner au bisulfite de soude.

Caractérisation de la fonction cétonique : Semi-carbazone. — On dissout 3^g de cétone pure dans 6^g d'alcool. On ajoute une solution aqueuse mixte de 4^g chlorhydrate de semi-carbazide et 4^g acétate de soude.

On agite vigoureusement. La semi-carbazone se forme et se précipite cristallisée.

On traite cette semi-carbazone de la façon usuelle et on la fait cristalliser dans l'alcool, mais elle est très altérable à la lumière. Aussi doit-on l'analyser aussitôt après sa préparation. P. F. = 220°-221°.

Combustion (cristallisation deux fois dans l'éther acétique). — Pour $CO\begin{cases} N = C^{14}H^{20} \\ NH - NH^2 \end{cases} = C^{15}N^3H^{23}O$ (P. M. = 261) :

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	69,29	68,9
H »	8,8	8,8

Dosage d'azote. — Matière, $0^g,1200$; vol. $17^{cm^3},6$ à 21° sous 760^{mm}.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	17,25	16,09

Cette cétone paraît très stable malgré les deux liaisons éthyléniques. Elle ne s'oxyde pas au mélange chromique. Bien qu'il y ait dans la molécule le groupe $CO - CH^3$, elle ne se dégrade pas par les hypochlorites. La double liaison grasse est renforcée.

Trois liaisons doubles conjuguées (Thiele) :

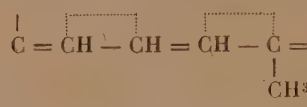
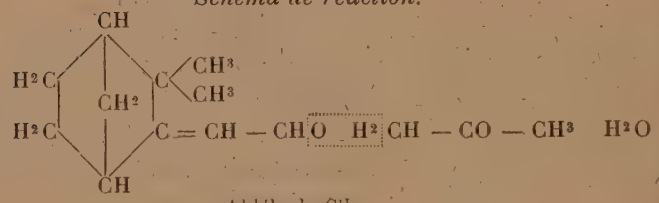
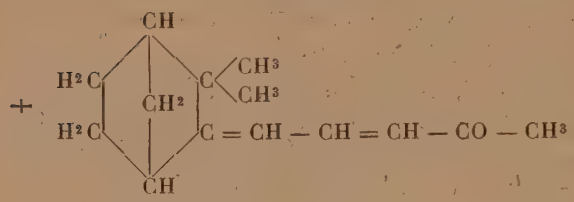


Schéma de réaction.



Aldéhyde C^{11}.



Cétone $C^{14}H^{20}O$.

CÉTONE SESQUITERPÉNIQUE DE SYNTHÈSE $C^{15}H^{22}O$.

On condense 70^g d'aldéhyde avec 150^g de $CH^3—CO\,C^2H^5$ en présence d'alcoolate de sodium. Mêmes conditions que précédemment. La réaction a lieu aussi avec un grand dégagement de chaleur. On laisse 3 jours en contact. On acidifie avec $CH^3.CO\,OH$, on distille la cétone aliphatique en excès, on précipite par l'eau, on épuise à l'éther, lave l'éther à l'eau, le sèche, le distille.

Le produit de condensation bout à 172^0-175^0 sous 12^{mm}.

C'est une huile épaisse, d'aspect ambré comme l'homologue inférieur.

Propriétés physiques :

$$P.E_{12} = 172^0\text{-}175^0; \quad D_{15} = 0{,}968.$$

Soluble dans les solvants organiques usuels.

Combustion. — Matière, $0^g,1621$; CO^2, $0^g,4900$; H^2O, $0^g,1500$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{22}O$ (P.M. = 218).
C pour 100.....	82,4	82,5
H »	10,3	10,09

Propriétés chimiques. — Ne se combine pas au bisulfite. Nous caractérisons le groupe carbonyle par la transformation en semi-carbazone P.F. = 209°-210°, après deux cristallisations dans : 1° alcool; 2° éther acétique. Cette substance est encore plus altérable à la lumière que la semi-carbazone de la cétone en C^{14}.

Combustion. — Matière, $0^g,1761$; CO^2, $0^g,4543$; H^2O, $0^g,1502$.

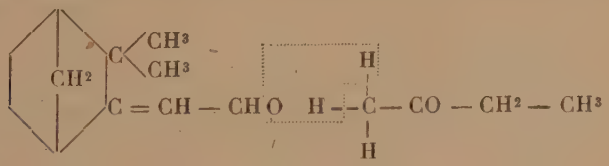
Pour $CO\left\langle\begin{matrix}N.C^{15}H^{22}\\NH.NH^2\end{matrix}\right. = C^{16}H^{25}N^3O$ (P. M. 275 :

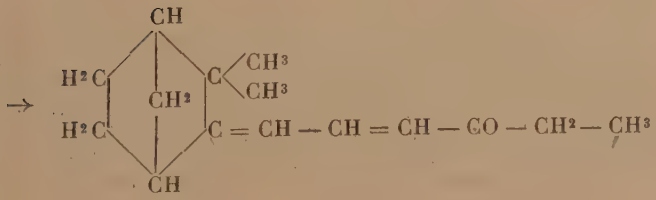
	Trouvé.	Calculé
C pour 100.....	70,35	69,8
H »	9,4	9,13

Dosage d'azote. — Matière, $0^g,1100$; Volume = 15^{cm^3} à 23°,5 sous 766^{mm}.

	Trouvé.	Calculé.
N pour 100.....	15,830	15,272

La cétone sesquiterpénique possède probablement la structure suivante :

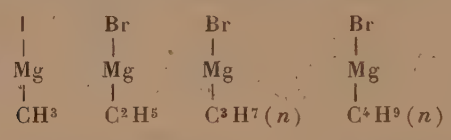




CHAPITRE VIII.

Synthèse d'une série de carbures diéthyléniques à noyau camphénique en C^{12}, C^{13}, C^{14} et C^{15}.

En opposant à l'aldéhyde éthylénique en C^{11}, des dérivés magnésiens à basse teneur en carbone :



on obtient des alcools instables que la distillation dans le vide suffit à déshydrater. Le résultat final des opérations est, dans tous les cas, le carbure.

PRÉPARATION DU CARBURE EN C^{12}.

Théoriquement, il faut pour transformer une molécule d'aldéhyde en complexe magnésien une molécule d'organo-magnésien, obtenue à partir de 24^g de magnésium. Pour la sûreté de nos essais ultérieurs, il faut qu'il ne reste plus trace d'aldéhyde dans notre produit de réaction, c'est pourquoi nous avons toujours opéré en excès de magnésien par rapport à l'aldéhyde.

Dans un ballon bien sec, on met 24^g de magnésium et de l'éther anhydre. On fait couler peu à peu 135^g d'iodure de méthyle récemment distillé. La réaction se fait bien et tout le magnésium se dissout. Dans la solution éthérée, on fait couler ensuite 100^g d'aldéhyde C^{11} (théorie 166^g).

On décompose sur de la glace et de l'acide sulfurique en léger excès. L'éther est lavé à l'eau et avec une solution d'hyposulfite de soude pour détruire l'iode qui tend

à se former. On entraîne à la vapeur d'eau le résidu de la distillation de la solution éthérée sur de l'hyposulfite. On épuise à nouveau à l'éther et l'on distille le résidu dans le vide, puis à la pression normale. Abondante déshydratation. Si l'on redistille à la pression normale du produit déjà bien purifié, on observe de la polymérisation et il se forme un corps ressemblant au métastyrolène. Le produit est finalement distillé dans le vide sur du sodium.

Constantes physiques :

$P.E_{10} = 85^{\circ}-90^{\circ}$; $P.E_{n} = 203^{\circ}-205^{\circ}$; $[\alpha]_D = +76^{\circ},39$;
$D_{15} = 0,921$; $D_{20} = 0,917$.

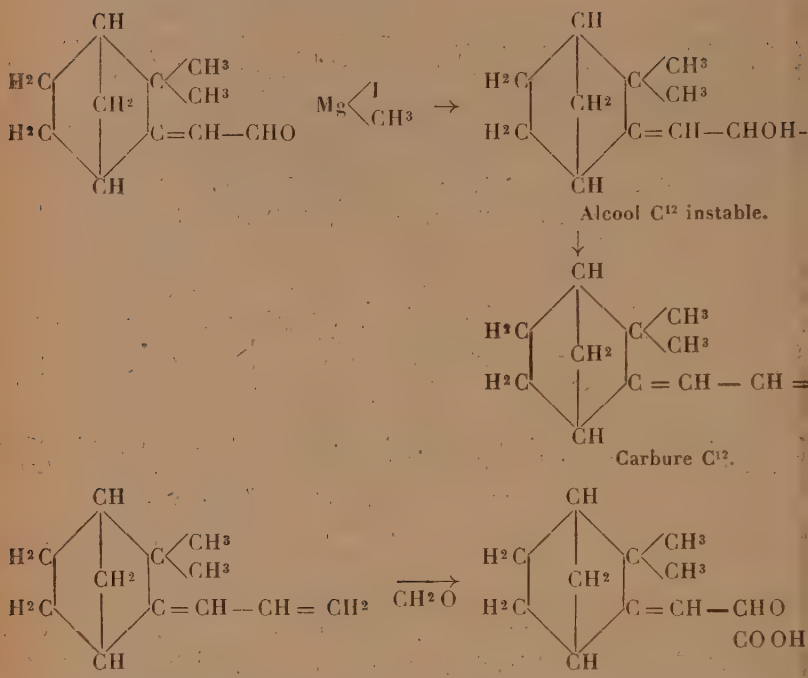
Combustion. — Matière, $0^g,1252$; $CO^2,4066$; H^2O, $0^g,1292$.
Pour $C^{10}H^{15}.CH = CH^2 = C^{12}H^{18} = (P.M. 162)$:

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100.....	88,56	88,8
H »	11,47	11,1

Propriétés chimiques. — Nous n'avons étudié que l'oxydation bichromatique dans les conditions suivantes : 15^g de carbure C^{12}, 15^g de benzine, 40^g de bichromate de soude, 500^g d'eau et 80^g d'acide sulfurique à 53° B. On ne chauffe pas. La réduction du bichromate a lieu facilement. Au bout de 20 heures, on lave à la benzine pour augmenter le volume du solvant, on lave la solution benzénique à la soude. On précipite les eaux de soude par de l'acide sulfurique dilué. Il y a formation d'un acide cristallisé. On le transforme en sel de soude qu'on relave à la benzine et qu'on régénère une deuxième fois. On fait cristalliser dans l'alcool. C'est de l'acide camphénylidène acétique. P.F. = 124°-125°. Pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec l'acide type.

Cette oxydation établit la formule de constitution du carbure en C^{12} et nous pouvons, dès maintenant, écrire

les formules de dérivation :



Dans les benzines neutres, nous décelons une aldéhyde : recoloration du réactif de Schiff (fuchsine SO^2). C'est l'aldéhyde camphénylidène acétique que nous caractérisons par sa semi-carbazone de P. F. = 233°. Pas d'abaissement du point de fusion à la confrontation avec la semi-carbazone de l'aldéhyde type.

CARBURE $C^{13}H^{20}$.

On fait, dans les conditions habituelles, du bromure d'éthyle magnésium. Dans un ballon bien sec, on met 24g de magnésium, 300g d'éther anhydre et l'on fait couler peu à peu 109g C^2H^5Br. La réaction terminée, on ajoute rapidement 100g d'aldéhyde C^{11}. On fait, cette fois, la

décomposition par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque selon les données de Klages [1]. Dans un grand nombre de cas difficiles, on peut ainsi préparer des alcools peu stables. On obtient un mélange de carbure et d'alcool, mais la distillation répétée dans le vide finit par donner exclusivement le carbure :

Réactions :

$$C^{10}H^{15} - CHO + Mg\begin{cases} Br \\ C^2H^5 \end{cases} = C^{10}H^{15} - CH\begin{cases} C^2H^5 \\ OMg - Br \end{cases}$$

$$C^{10}H^{15} - CH\begin{cases} OMgBr \\ C^2H^5 \end{cases} + NH^4Cl$$

$$= Mg\begin{cases} Br \\ Cl \end{cases} + C^{10}H^{15} - CHOH - C^2H^5 + NH^3$$

$$C^{10}H^{15} - CHOH - CH^2 - CH^3$$
$$= C^{10}H^{15} - CH = CH - CH^3 + H^2O$$

La majeure partie du produit passe de 100° à 110° sous 10^{mm}.

On le redistille sur du sodium, d'abord dans le vide : on constate la formation d'un peu d'alcoolate. On repasse encore une fois sur du sodium dans le vide. Le point d'ébullition du produit qui n'altère plus le métal est de 95°-97° sous 12^{mm}.

$$P.E_n = 230°-232°; \qquad D_{15} = 0,919; \qquad [\alpha]_D = +70°.$$

Combustion. — Matière, 0^g,1200; CO^2, 0^g,3891; H^2O, 0^g,1261.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{20}$ (P.M. 176).
C pour 100	88,42	88,6
H »	11,6	11,3

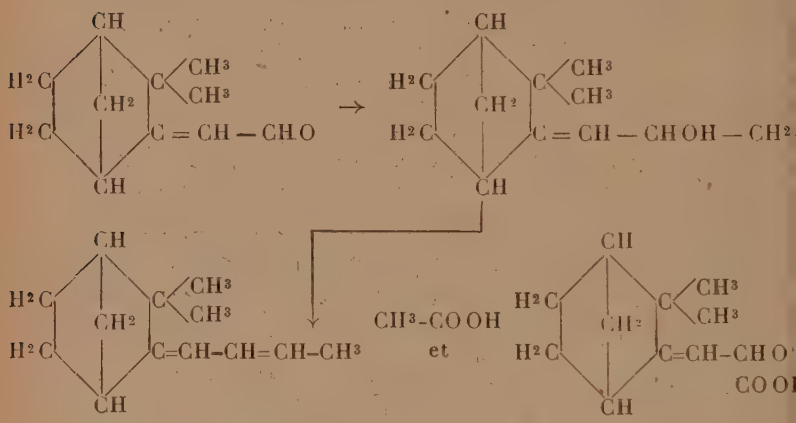
Propriétés chimiques. — Nous avons oxydé ce carbure par le mélange chromique. On dissout dans la même quantité de benzine 27^g de carbure. On fait l'oxydation à la température ordinaire. Nette odeur d'acide acétique.

---

[1] Klages, *Berichte*, t. XXXV, 1902, p. 3506.

On lave les benzines à l'eau, puis à la soude. On filtre la solution alcaline. On acidifie par l'acide sulfurique dilué. Il y a précipitation d'un acide cristallisé. P.F. (après cristallisation dans l'alcool) = 124°-125°. Pas d'abaissement à la confrontation avec l'acide C^{11} type. C'est de l'acide camphénylidène acétique.

Dans les benzines, on décèle l'aldéhyde camphénylidène acétique qu'on caractérise ainsi que l'on sait, par transformation en semicarbazone de P.F. = 233°. Ainsi se trouve établie la formule de constitution du carbure en C^{13}.



CARBURE C^{14}.

On prépare une molécule de magnésien en C^3, 24g de magnésium, 123g de bromure de propyle normal, 300g d'éther anhydre. On ajoute à la solution 100g d'aldéhyde C^{11}. On décompose par de l'acide sulfurique dilué; après élimination de l'éther, on distille dans le vide. $P.E_{15} = 110°-120°$.

On rectifie sur Na dans le vide, puis à la pression ordinaire :

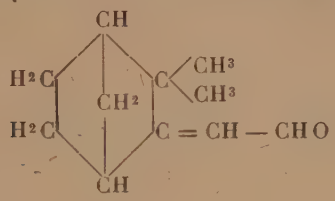
$$P.E_n = 238°-240°; [\alpha]_D = +80°; D_{15} = 0,905.$$

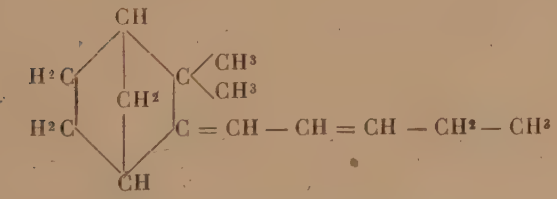
Combustion. — Matière, $0^g,0820$; CO^2, $0^g,2660$; H^2O, $0^g,0875$.

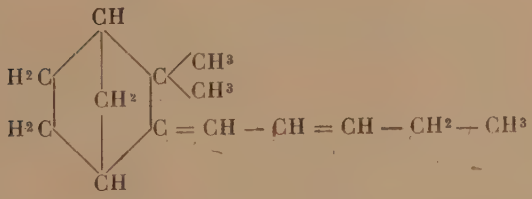
	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{22}$ (P.M. 190).
C pour 100	88,46	88,42
H »	11,8	11,5

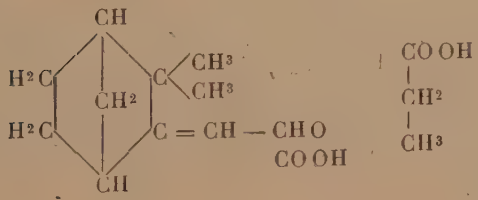
Constitution du carbure en C^{14}. — L'oxydation est faite sur 30^g de carbure dissous dans 30^g de benzine, 80^g de bichromate, 160^g d'acide sulfurique à 53° B. dissous dans 1000^g d'eau. On caractérise l'acide camphénylidène acétique de P.F. = 124°-125° et l'aldéhyde camphénylidène acétique par sa semicarbazone de P.F. = 233°.

La constitution de carbure est donc nécessairement la suivante :









SESQUITERPÈNE SYNTHÉTIQUE (sesquicamphène $C^{15}H^{24}$).

Magnésium	24^g
Bromure de butyle normal	137
Éther anhydre	300

On fait réagir sur la solution de ce magnésien 100^g d'aldéhyde. On décompose par NH^4Cl. P.E. brut vers 120°-130° sous 10^{mm}; il y a très peu d'alcool C^{15}. On rectifie à la pression normale; la plus grande partie bout de 250° à 255°. On redistille une deuxième fois, nouvelle déshydratation, puis une troisième fois sur du sodium. Il se fait encore un peu d'alcoolate.

$P.E_{10}$ (produit sans action sur du sodium) = 140°.

Liquide mobile, à odeur presque nulle :

$$D_{15} = 0,900; \quad P.E_n = 255°; \quad [\alpha]_D = + 73°,5$$

Presque insoluble dans l'alcool, comme les sesquiterpènes en général.

Combustion. — Matière, $0^g,1720$; CO^2, $0^g,5558$; H^2O, $0^g,1885$.

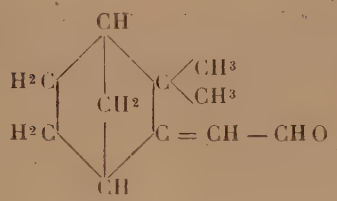
	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{24}$ (P.M. 204).
C pour 100	88,1	88,2
H »	12,1	11,7

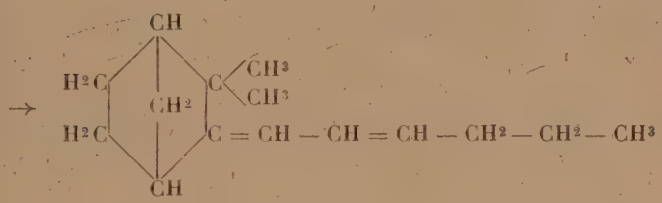
Oxydation du sesquiterpène par la liqueur bichromatique faible. — 45^g de sesquiterpène dans 50^g de benzine; 120^g de bichromate et 235^g d'acide sulfurique à 53° B.; 1500^g d'eau.

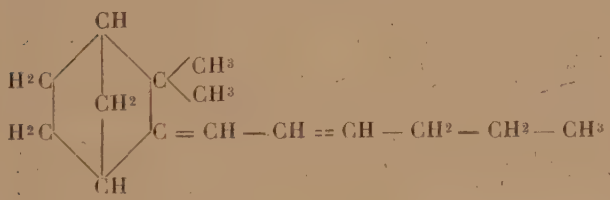
On agite pendant 20 heures. Les eaux verdissent et il y a dégagement de chaleur. L'acide libéré sent fortement l'acide butyrique dont on le débarrasse par entraînement à la vapeur d'eau. On peut alors l'identifier comme acide camphénylidène acétique de P.F. = 124°-125°.

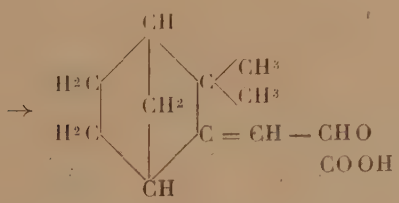
L'aldéhyde obtenue dans les benzines neutres est caractérisée par sa transformation en semi-carbazone de P.F. = 233°.

La constitution du sesquiterpène est donc la suivante :









et

$$CH^3 — CH^2 — CH^2 — COOH$$

Finalement, on peut dégrader tous ces carbures jusqu'à la camphénylone en C^9 par une oxydation permanganique de l'acide camphénylidène acétique, qui est le premier stade de leur oxydation.

CHAPITRE IX.

Phénomènes d'oxydation spontanée.

Nous avons signalé que l'éthoxy-ol

$$C^{10}H^{15}.CH^2 - O - C^2H^5$$

s'autoxydait pour donner l'aldéhyde et l'acide en C^{11}, ainsi que de l'acide acétique. Cette autoxydation est assez lente.

Plus rapide est celle des carbures diéthyléniques dont nous venons d'esquisser les propriétés. Le carbure en C^{12} serait peut-être le plus stable, mais au bout de quelques semaines, le flacon mal bouché dans lequel on le conserve, sent fortement et le formol et l'aldéhyde C^{11}. Il accuse à ce moment la réaction de Schiff. Pour ne pas nous répéter dans la description de cette recherche des produits de l'oxydation spontanée, nous donnerons seulement la manière d'opérer pour le premier terme.

On entraîne le produit brut à la vapeur d'eau. On distille dans le vide l'huile entraînée après l'avoir épuisée à l'éther. La portion bouillant à 125° sous 15^{mm} est traitée pour caractérisation de l'aldéhyde. Il se forme une semicarbazone un peu résineuse qu'il est très difficile de purifier. On y arrive cependant. P.F. = 233°.

Les fonds inentraînables sont dissous dans l'éther et traités par une lessive de soude étendue. On précipite l'acide qui se trouve aussi mélangé de résines acides. On le broie sur plaque de porcelaine. Après cristallisation dans l'alcool, il se montre identique avec l'acide camphénylidène acétique. P. F. = 124°-125°.

Cet exemple choisi est le moins net. L'aldéhyde formique mise en liberté ayant des aptitudes réactionnelles très grandes, se fixe et résinifie une grande partie du produit.

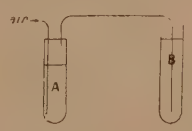
L'oxydation spontanée des carbures C^{13}, C^{14} et C^{15} est beaucoup plus nette. Dans tous les cas, il se fait d'abord dans la scission les deux aldéhydes, l'acide en C^{11} n'est que le deuxième degré de l'oxydation.

L'acide C^{11} est donc le terme ultime de beaucoup d'oxydations faites dans la série que nous avons étudiée; il est intéressant de constater combien diffèrent de qualité les deux liaisons éthyléniques qui se trouvent conjuguées dans ces hydrocarbures. La liaison semi-cyclique reste parfaitement inaltérée et résiste, sauf au permanganate de potasse.

Mettons en relief ces autoxydations en écrivant les chaînes grasses de substitutions :

^{12}	$C=CH-CH=CH^2$	$C=CH-CHO$ (COOH)	CH^2O
^{13}	$C=CH-CH=CH-CH^3$	»	CH^3-CHO
^{14}	$C=CH-CH=CH-CH^2-CH^3$	»	CH^3-CH^2-CHO
^{15}	$C=CH-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3$	»	$CH^3-CH^2-CH^2-CHO$

Nous aurions voulu caractériser chimiquement chaque aldéhyde C^1, C^2, C^3 et C^4 résultant de la coupure. Nous avons dû nous contenter de les percevoir par leurs propriétés organoleptiques. L'oxydation du carbure C^{13} donne l'aldéhyde éthylique, dont l'odeur agréable et



suffocante à la fois est très caractéristique. Voici comment nous l'avons révélée plus nettement : dans un tube à

essai (B), on met le réactif de Schiff et l'on place dans un autre tube le carbure C^{13} autoxydé (A). On fait passer bulle à bulle un lent courant d'air, aussitôt le réactif de Schiff se recolore par déplacement de l'aldéhyde légère.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

1. Nous avons montré que toutes les substitutions actuellement réalisées dans la molécule du camphène se font dans le groupe méthénique, ainsi qu'on le savait déjà pour le seul nitrocamphène.

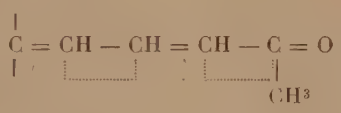
2. Nous avons déterminé la constitution des dérivés de substitution halogénés du camphène.

3. Nous avons fait la synthèse de nombreux dérivés substitués.

4. Nous avons montré le retentissement des substitutions sur les réactions de transposition dont la molécule du camphène est le siège et précisé le caractère anormal de la liaison double semi-cyclique. Nous avons constaté un ralentissement considérable de l'aptitude réactionnelle à la transposition : oxydation, chlorhydratation, acétylation, etc., du fait de ces substitutions.

5. Parmi les produits homoterpéniques dont nous avons fait la synthèse, il convient de citer un sesquiterpène à noyau camphénique bicyclique et à chaîne latérale diéthylénique, un déhydrodicamphène et un carbure en C^{22}, à deux noyaux camphéniques bicycliques réunis par une chaîne butanique. Les deux composés sesquiterpéniques cités constituent les premiers exemples de synthèse régulière de composés sesquiterpéniques à noyau camphénique bicyclique.

6. Nous avons montré les anomalies que présente dans ses réactions, la liaison double semi-cyclique, son renforcement par la présence d'une autre liaison double ordinaire et conjuguée à celle-là, les propriétés singulières des composés à deux noyaux camphéniques : oxyde symétrique et carbure C^{22} qui, bien que diéthyléniques, ne s'oxydent pas au permanganate de potasse aqueux et le renforcement encore plus grand d'un système à trois liaisons doubles conjuguées (dont un carbone-oxygène). La stabilité à l'oxydation bichromatique d'un tel système est une conséquence de la loi de Thiele et des liaisons complémentaires :



7. Nous avons observé toute une série de réactions d'oxydation spontanée.

8. Parmi les corps décrits figurent des composés isomères avec des constituants de l'essence de santal naturelle et les produits de dégradation des santalols (1), (2), (3)

---

(1) SEMMLER, *Berichte*, t. XLI, I, 1908, p. 1488; t. XLII, I, 1909, p. 584.

(2) SEMMLER et ZAAR, *Berichte*, t. XLIII, I, 1910, p. 1722; II, 1910, p. 1890.

(3) *Bulletins Schimmel*, octobre 1910, p. 117 et suiv.

ACTION DU CYANOGÈNE ET DE SES HALOGÉNURES SUR LES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES. NOUVELLES MÉTHODES DE SYNTHÈSE DE NITRILES ET DE CÉTONES; NOUVELLE MÉTHODE D'INTRODUCTION D'UN HALOGÈNE DANS UNE MOLÉCULE ORGANIQUE [1]

(*DEUXIÈME MÉMOIRE*);

PAR MM. V. GRIGNARD, E. BELLET ET CH. COURTOT.

CHAPITRE III.

Action du cyanogène sur les organomagnésiens. Méthode générale de synthèse de nitriles.

Nous avons déjà dit que Blaise en faisant réagir 2^{mol} d'organomagnésien sur 1^{mol} de cyanogène avait obtenu uniquement des monocétones au lieu des α-dicétones qu'il attendait rationnellement. Mais les résultats fournis par le chlorure de cyanogène nous permettaient d'espérer qu'il serait possible de limiter la réaction précédente à sa première phase, c'est-à-dire à l'action d'une seule molécule de magnésien et d'obtenir ainsi, soit un nitrile, par analogie avec le chlorure de cyanogène, soit un nitrile α-cétonique :

$$(CN)C\equiv N + RMgX = (CN)-\overset{\overset{R}{|}}{C}=NMgX$$

et, par hydrolyse :

$$(CN)-\overset{\overset{R}{|}}{C}=NMgX \begin{cases} Mg\begin{matrix}X\\(CN)\end{matrix} + RC\equiv N \\ Mg\begin{matrix}X\\OH\end{matrix} + (CN)=\overset{\overset{R}{|}}{C}=NH \rightarrow R.CO.CN \end{cases}$$

C'est, en fait, la première réaction qui se produit seule et la méthode conduit régulièrement à des nitriles dans

[1] Voir *Ann. de Ch.*, t. IV, 1915, p. 28.

toutes les séries. Cette circonstance est particulièrement heureuse pour la série cyclanique dans laquelle on ne possédait encore aucune méthode susceptible de généralisation, pour la synthèse des nitriles.

En effet, Freundler et Damond [1] ont constaté que les dérivés halogénés du cyclohexane se prêtent mal aux condensations avec les dérivée sodés, en raison de la facilité avec laquelle ils se dédoublent en cyclohexènes et hydracides, et ce fut en vain que Brunel [2] essaya de préparer le nitrile hexahydrobenzoïque par action du cyanure de potassium sur le bromocyclohexane; la réaction n'eut lieu qu'à 140°, en tube scellé, et donna quantitativement du cyclohexène et de l'acide cyanhydrique.

Préparation du cyanogène. — Nous avons utilisé pour la préparation du cyanogène, la méthode de Jacquemin [3] qui est la plus économique. Elle consiste dans la décomposition du cyanure de cuivre obtenu par réaction du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre. Mais pour que la réaction marche régulièrement et donne de bons rendements, il paraît être préférable de chauffer d'abord, vers 60°, la solution de sulfate de cuivre dans laquelle on fait tomber le cyanure de potassium. Le cyanogène est desséché et recueilli dans l'éther anhydre refroidi, comme nous l'avons vu pour le chlorure de cyanogène, mais il y est beaucoup moins soluble que celui-ci.

Benzonitrile. — Nous avons répété, avec le cyanogène, la synthèse du benzonitrile. La réaction, conduite comme précédemment, présente sensiblement la même allure qu'avec le chlorure de cyanogène; il se forme encore un magma pâteux, à peu près insoluble dans l'éther. Le traitement est le même; on obtient le nitrile benzoïque

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLI, 1915, p. 593.
(2) *Thèse* de Paris, 1905.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XLIII, 1885, p. 556.

avec un rendement de 75 pour 100, c'est-à-dire un peu inférieur à celui de la méthode précédente [1].

Nous avons également profité de cette réaction pour vérifier que le nitrile n'est pas libre dans la solution éthérée, mais engagé dans un complexe qui résiste à l'action de la chaleur et ne le libère que par hydrolyse. Tout s'est passé comme dans le cas du chlorure de cyanogène.

Nitrile isocaproïque. — Ce nitrile a été préparé au moyen du bromure d'isoamylmagnésium. La réaction n'a rien présenté de particulier, mais le rendement n'a été que de 62 pour 100. Il pourrait vraisemblablement être amélioré; nous ne nous y sommes pas arrêtés davantage, cette méthode ne pouvant prétendre à remplacer, dans la série grasse, celle au cyanure de potassium. Le nitrile isocaproïque est un liquide incolore, d'odeur forte, bouillant à 150°-153° et déjà bien étudié.

Nitrile phénylbutyrique. — Pour arriver à ce nitrile, homologue supérieur de celui qui a été préparé au Chapitre précédent, nous sommes partis du phénylpropanol primaire, normal (alcool hydrocinnamique), obtenu lui-même par action du polyoxyméthylène sur le bromure de phénéthylmagnésium (rendement 65 à 70 pour 100).

Le bromure phénylpropylique primaire se prépare très facilement par la méthode de Norris [2] qui donne ici un rendement de 94 pour 100, sensiblement supérieur à celui de Rupe et Bürgin [3]. Il bout à 104° sous 10^{mm} (les auteurs précédents indiquent 109° sous 11^{mm}).

---

(1) Remarquons que la méthode au cyanogène ne donne pas trace de l'acide correspondant au nitrile, ce qui justifie encore l'origine que nous avons attribuée à celui que l'on rencontre dans la méthode au chlorure de cyanogène.

(2) *Voir* la première Partie de ce Mémoire et, plus loin, la préparation des bromocyclohexanes.

(3) *D. ch. Ges.*, 1910, p. 173.

Le nitrile phénylbutyrique est un liquide incolore bouillant à 129°-131° sous 10^{mm}; le rendement a été de 69 pour 100.

L'analyse a donné :

N = 9,9 pour 100; théorie = 9,65.

Il a déjà été décrit par J. von Braun (1) qui l'a préparé en traitant l'iodure phénylpropylique par le cyanure de potassium et a trouvé comme point d'ébullition 142°-145°, sous 16^{mm}.

Préparation du bromocyclohexane et des trois bromométhylcyclohexanes. — Pour nos recherches dans la série hydroaromatique, nous avons préparé le bromocyclohexane et ses trois homologues méthylés, en appliquant la méthode de Norris aux quatre cyclohexanols correspondants.

Ces cyclanols se dissolvent facilement, à froid, dans l'acide bromhydrique bouillant à point fixe (D = 1,49; 5 p.) et, lorsqu'on chauffe, le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches, la couche supérieure étant constituée par l'éther bromhydrique. Si l'on distille goutte à goutte, comme nous l'avons déjà indiqué, le bromure cyclique n'est entraîné que partiellement et il y a toujours nécessité de traiter le distillat et l'acide. De plus, dans le cas qui nous occupe, ce mode opératoire n'est pas toujours sans inconvénients. Alors que du cyclohexanol récent, de la maison Poulenc, préparé par réduction catalytique du phénol, a pu être transformé en bromure avec un rendement de 90 pour 100, un vieil échantillon, préparé sans doute par une autre méthode, a donné une forte proportion de cyclohexène. L'*o*-méthylcyclohexanol donne également, dans ces conditions, beaucoup de méthylcyclohexène et le rendement en

(1) *D. ch. Ges.*, 1910, p. 2844.

éther bromhydrique ne dépasse pas 50 pour 100. Les dérivés *méta* et *para* sont plus résistants et donnent des rendements d'à peu près 80 pour 100.

Il paraît préférable, en pareils cas, de ne pas pousser le chauffage au delà de ce qui est nécessaire pour provoquer la séparation complète des deux couches. On est, il est vrai, exposé à retrouver un peu d'alcool inaltéré, parfois difficile à séparer complètement de l'éther halogéné et dont la présence pourrait entraver beaucoup la préparation du magnésien. On soumet alors de nouveau l'éther brut à l'action d'une nouvelle portion d'acide halogéné, à température convenable et en agitant pendant quelques instants.

Le bromure de cyclohexyle que nous avons préparé bouillait à 61°-62° sous 20^{mm}; l'*o*-méthylbromocyclohexane à 62°-63°, sous 18^{mm}; les isomères *méta* et *para*, respectivement à 71° et à 68°, sous 20^{mm}.

Nitrile hexahydrobenzoïque. — La réaction du cyanogène sur le bromure de cyclohexylmagnésium se comporte comme dans les autres séries : il y a formation de pellicules blanches floconneuses qui se concrètent, au fond du ballon et sur les parois, en une pâte jaune brun. Après traitement et deux rectifications, on isole le nitrile hexahydrobenzoïque, bouillant à 75°-77°, sous 16^{mm}, avec un rendement de 50 pour 100. C'est un liquide incolore, dont l'odeur forte, très tenace et désagréable, rappelle celle des nitriles de la série grasse. Il a été déjà préparé par Demjanoff [1], en partant de l'acide.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	76,9	77,1
H	10,0	10,1
N	12,6	12,8

[1] *Ch. Z. B.*, 1904, [I], p. 1214.

Il nous a donné les constantes suivantes :

$$d_4^{25} = 0,913, \qquad n_D^{25^\circ} = 1,453;$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 32,27; \qquad \text{Calculé : } R_m = 32,14,$$

Nitrile o-méthylhexahydrobenzoïque. — Le magnésien de l'*o*-méthylbromocyclohexane se fait très bien en amorçant par quelques gouttes de bromure d'éthyle; on complète la réaction par 2 heures de chauffage. La solution magnésienne présente le même aspect ardoisé que dans la série grasse. En tombant dans la solution éthérée de cyanogène, elle engendre des flocons blancs qui se transforment en une huile brune, assez soluble dans l'éther.

L'hydrolyse conduit au nitrile *o*-méthylhexahydrobenzoïque, bouillant sans décomposition à 79°-81°, sous 16^{mm} (1). C'est, comme le précédent, un liquide d'odeur forte, très tenace et désagréable (rendement 40 pour 100).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	77,7	78,0
H	10,6	10,6
N	11,7	11,4

Il a présenté les constantes suivantes :

$$d_4^{25} = 0,920, \qquad n_D^{25^\circ} = 1,455;$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 36,7; \qquad \text{Calculé : } R_m = 36,76.$$

Ce nitrile est très stable vis-à-vis des alcalis. Chauffé avec une solution de potasse alcoolique à 20 pour 100,

(1) On isole aussi une très faible portion supérieure qui réagit sur C^2H^5MgBr; c'est sans doute un peu de la cétone correspondante.

il ne s'hydrolyse que lentement; cependant si l'on s'arrête au moment où l'on commence à percevoir l'odeur d'ammoniac, on ne peut isoler l'amide correspondante. Pour réaliser la saponification totale, il faut chauffer longuement avec de la potasse alcoolique à 40 pour 100. On arrive ainsi à l'acide *o*-méthylhexahydrobenzoïque, liquide bouillant à 129°-131°, sous 12^{mm}. D'après les études qui en ont déjà été faites (1), ce serait le dérivé *cis* ou un mélange incristallisable de *cis* et de *trans*.

Nous avons essayé, sans succès, d'obtenir l'amide par la méthode de Radziszewski; il en a d'ailleurs été de même pour les deux autres nitriles isomères.

Orthométhylhexahydrobenzylamine. — L'*o*-méthylhexahydrobenzonitrile se laisse facilement hydrogéner par le sodium et l'alcool. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on dissout 6^g de nitrile dans 70^g à 75^g. d'alcool absolu; on chauffe au bain-marie et l'on introduit peu à peu 20^g de sodium, soit quatre fois la quantité théorique. Il y a avantage à conduire l'hydrogénation aussi brutalement que possible. Quand tout le sodium a disparu, on verse dans l'eau glacée et l'on épuise à l'éther; on sépare ensuite la base organique de la solution éthérée en agitant celle-ci à l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate est alors décomposé par la soude et l'amine est extraite à l'éther.

C'est un liquide incolore, d'odeur fruitée agréable, rappelant celle de l'abricot; il bout à 103°-105°, sous 80^{mm}.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
N	10,7	11,0

$d_4^{25} = 0,873$, $n_D^{25°} = 1,451$.

(1) FREER et PERKIN, *J. chem. Soc.*, t. LIII, 1888, p. 208. — SERNOW, *J. f. pr. Ch.*, [2], t. XLIX, 1894, p. 65. — EINHORN, *Lieb. Ann.*, t. CCC, 1898, p. 172.

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 40,9; \qquad \text{Calculé : } R_m = 41,0.$$

Nitrile m-méthylhexahydrobenzoïque. — Le magnésien du *m*-méthylbromocyclohexane se fait facilement et sa solution éthérée présente le même aspect ardoisé que la précédente. Après réaction sur le cyanogène qui engendre un magma visqueux rouge brun, on laisse reposer pendant 12 heures et l'on soumet au traitement habituel.

On obtient le nitrile attendu, avec un rendement de 60 pour 100. C'est un liquide incolore, d'odeur forte et suffocante, comme son isomère *ortho;* il bout sans décomposition à 86°-87°, sous 16^{mm}.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	77,7	78,0
H	10,8	10,6
N	11,2	11,4

$$d_4^{25} = 0,887, \qquad n_D^{25^\circ} = 1,449;$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 37,1; \qquad \text{Calculé : } R_m = 36,76.$$

Il faut chauffer ce nitrile pendant plusieurs jours avec de la potasse alcoolique à 40 pour 100 pour le saponifier totalement. On n'obtient pas l'amide, mais directement l'acide *m*-méthylhexahydrobenzoïque, liquide, bouillant à 135°-137°, sous 16^{mm} et déjà décrit [1].

Métaméthylhexahydrobenzylamine. — En hydrogénant le nouveau nitrile comme le précédent, nous avons obtenu l'amine correspondante, sous forme d'un liquide incolore, bouillant à 113°-115°, sous 80^{mm}. Elle possède une odeur agréable analogue à celle de l'isomère *ortho*.

---

[1] HAGEMANN, *J. prakt. Ch.*, t. XLIX, 1894, p. 71.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
N	10,9	11,0

$d_4^{25} = 0,863$, $n_D^{25°} = 1,469$;

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 41,1; \quad \text{Calculé : } R_m = 41,0.$$

Nitrile p-méthylhexahydrobenzoïque. — Il se prépare exactement comme les précédents en partant du bromure correspondant. Le rendement n'a été que de 40 pour 100, comme pour le dérivé *ortho*.

Le nitrile *p*-méthylhexahydrobenzoïque est un liquide incolore, d'odeur insupportable, bouillant à 85°-87°, sous 18mm.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	77,7	78,6
H	10,4	10,6
N	11,7	11,4

$d_4^{25} = 0,898$, $n_D^{25°} = 1,448$;

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d} = 36,7; \quad \text{Calculé : } R_m = 36,76.$$

Comme ses isomères, ce nitrile ne peut être saponifié complètement que par un long chauffage avec la potasse alcoolique à 40 pour 100; il se transforme ainsi en acide *p*-méthylhexahydrobenzoïque, fusible à 110°-111° (1).

Paraméthylhexahydrobenzylamine. — Dans les mêmes conditions que précédemment, la réduction du nitrile conduit à l'amine correspondante, liquide incolore, bouillant à 114°-116°, sous 80mm, et dont l'odeur agréable rappelle celle de ses isomères.

(1) Découvert par SEREBRJAKOW, *J. prakt. Ch.*, t. XLIX, 1894, p. 76.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
N	10,85	11,0

$$d_4^{25} = 0,860, \qquad n_D^{25^\circ} = 1,460;$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\,\frac{M}{d} = 41,3; \qquad \text{Calculé : } R_m = 41,0.$$

Nitrile isocamphane carbonique. — Nous sommes partis, pour préparer ce nitrile, du chlorhydrate solide de pinène que l'on obtient accessoirement dans la préparation du chlorhydrate liquide suivant la méthode de Ph. Barbier (1), c'est-à-dire en saturant d'acide chlorhydrique sec la solution alcoolique de pinène, à 75°-80°.

Ce chlorhydrate, ainsi que l'ont montré Ph. Barbier et V. Grignard (2), n'est pas complètement identique au chlorhydrate solide ordinaire et il doit être considéré comme plus riche que ce dernier en chlorure d'isobornyle.

Son magnésien a été préparé dans les conditions habituelles (*loc. cit.*). En tombant dans la solution éthérée de cyanogène, il donne des flocons blancs, puis jaunes, qui ne se concrètent pas, mais restent en suspension, à l'état très divisé, dans la liqueur. On complète la réaction en l'abandonnant pendant 4 heures à la machine à agiter, sous pression d'hydrogène sec. On hydrolyse, on sépare la solution éthérée, on la purifie et on la sèche. Après distillation de l'éther au bain-marie, le résidu se prend en masse dans un mélange réfrigérant. On isole par essorage le produit cristallisé (*a*). La partie liquide est distillée dans le vide jusque vers 90°; il passe un produit liquide (*b*) et il se sublime un corps blanc (*c*). Le résidu cristallise par refroidissement et fournit par essorage une nouvelle fraction solide (*d*).

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. XCVI, 1883, p. 1066.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1914, p. 26.

Enfin la portion non cristallisable est rectifiée sous une pression de 20^{mm} et se sépare assez nettement en trois fractions : (*e*), 70°-80°; (*f*), 110°-120°; (*g*), 178°-180°.

Les fractions (*a*), (*d*), (*f*) sont constituées par du nitrile. Le liquide (*b*) rectifié donne un peu de propionitrile, provenant du bromure d'éthyle qui a servi à activer la réaction, et, au-dessus, une portion 140°-145° qui cristallise par refroidissement et fond à 99°-100°. C'est un corps très volatil qui fixe le brome et présente tous les caractères du bornylène dont la formation a déjà été observée dans des cas analogues. Le produit (*c*), blanc et sublimable, est saturé et fond à 152° : c'est du camphane provenant de magnésien qui n'a pas réagi; il en est de même de la fraction (*e*). Le rendement total en camphane est d'à peu près 35 pour 100.

Enfin la fraction (*g*) solide qui recristallise dans l'alcool, en feuilles de fougère, et fond à 75°-76°, est du dicamphanyle dont l'origine est due à la réaction secondaire connue [1].

Le nitrile recueilli représente dans son ensemble un rendement de 30 pour 100 seulement, qu'il doit être possible d'améliorer puisque 35 pour 100 environ du magnésien n'ont pas pris part à la réaction. Après recristallisation dans l'alcool méthylique aqueux, le point de fusion reste fixé à 155°-158°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
N	8,7	8,6

En solution méthylique à 12,3 pour 100, il a donné

$$\alpha_D = +1^\circ,0.$$

[1] Le dicamphanyle n'a pas le même point de fusion suivant qu'il est obtenu au départ du chlorhydrate solide ou du chlorhydrate liquide de pinène; il est vraisemblable qu'il s'agit encore ici d'isomères *cis* et *trans*, plus ou moins mélangés.

Houben [1] a déjà décrit un nitrile hydropinène carbonique, fusible à 163°, qu'il a obtenu par déshydratation de l'aldoxime correspondante. Il est très probable que ces deux nitriles sont différents; celui de Houben est sans doute un racémique, tandis que le nôtre est dextrogyre et doit être considéré, d'après les recherches de Ph. Barbier et V. Grignard (*loc. cit.*) sur les acides camphane carboniques stéréoisomères, comme le nitrile isocamphane carbonique droit, plus ou moins associé à du nitrile camphane carbonique gauche.

Pour le saponifier, il est nécessaire de le chauffer pendant plusieurs jours avec de la potasse alcoolique à 50 pour 100. On obtient ainsi, au lieu de l'acide correspondant, auquel conduit la carbonatation du magnésien, fusible à 76°-78°, l'acide camphane carbonique gauche, fusible à 88°-89°, décrit par Ph. Barbier et V. Grignard, et ceci est parfaitement d'accord avec les observations de ces deux chimistes qui ont montré que l'acide labile passait peu à peu à la forme stable par chauffage avec les alcalis.

Nitriles acétyléniques. — Disons, en terminant ce Chapitre, que nous avons vérifié la possibilité d'obtenir les nitriles acétyléniques, au moyen du cyanogène, en préparant le *nitrile phénylpropiolique.* Les résultats ont été très sensiblement les mêmes qu'avec le chlorure de cyanogène dont nous avons parlé au Chapitre précédent.

Action du dimagnésien de l'acétylène sur le cyanogène. — Nous devons cependant signaler ici la curieuse réaction observée dans le cas de l'acétylène.

Quand on fait réagir le dimagnésien de l'acétylène sur la solution éthérée de cyanogène, la réaction paraît se comporter aussi régulièrement que dans les autres cas,

---

(1) *D. ch. Ges.*, 1910, p. 3437.

mais quand on hydrolyse le complexe engendré, on constate que l'acétylène est remis en liberté. Les expériences de Jotsitch et d'autres chimistes ont cependant montré que ce dimagnésien réagit normalement dans une foule de circonstances. Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de cette anomalie parce qu'elle a été signalée récemment, dans un cas analogue (l'action des nitriles), par Moureu et Mignonac [1] qui se sont réservé de l'examiner de plus près.

Il serait très intéressant de régulariser cette réaction, car elle conduirait au dinitrile acétylénique le plus simple, $NC-C\equiv C-CN$, c'est-à-dire au sous-azoture de carbone de Moureu [2], très difficile à préparer jusqu'à présent.

CHAPITRE IV.

Action de deux molécules d'organomagnésien sur le chlorure de cyanogène. Nouvelle méthode de synthèse de cétones.

Nous avons vu précédemment, en étudiant l'action du bromure de cyanogène sur le bromobenzène magnésium, que si la réaction est faite sans précautions, on trouve, au lieu d'un peu de benzonitrile, de la benzophénone, qui résulte évidemment de la réaction d'une seconde molécule de magnésien sur le nitrile déjà formé ou plutôt sur le complexe qui devait lui donner naissance. Cette remarque nous a conduits à étudier systématiquement l'action de deux molécules d'organomagnésien sur une seule molécule de chlorure de cyanogène.

Le résultat pouvait d'ailleurs être prévu d'avance par analogie avec celui que le cyanogène avait fourni à Blaise.

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVI, 1913, p. 1801.
(2) *C. R. Acad. Sc.*, t. CL, 1910, 225.

La réaction est d'abord conduite comme pour la synthèse des nitriles, c'est-à-dire qu'on fait tomber goutte à goutte, dans la solution de chlorure de cyanogène (un peu plus d'une molécule), une première molécule de magnésien. Puis on introduit la seconde molécule [1]. Si celle-ci est identique à la première, il n'y a aucune précaution particulière à prendre; mais si elle est différente, il est préférable d'attendre quelques heures, pour permettre à la première phase de se compléter autant que possible.

Pendant cette période d'attente, comme d'ailleurs chaque fois qu'il est nécessaire de conserver une opération magnésienne à une température inférieure à celle du laboratoire, il est prudent, pour éviter toute rentrée d'air et d'humidité, de mettre l'appareil en charge d'hydrogène sec. On y arrive aisément au moyen d'un petit générateur continu, et, pour empêcher les contre-pressions, on intercale, sur le tube de communication, une soupape à mercure.

Après repos convenable, on distille la majeure partie de l'éther, pour éliminer l'excès de chlorure de cyanogène. Il a fallu, en effet, se placer, au début, dans ces conditions pour être sûr qu'il ne restera pas un excès du premier magnésien, lequel conduirait à une cétone symétrique à côté de la dissymétrique que l'on veut préparer. On introduit alors, sans précautions, le nouveau magnésien, en excès, puis du toluène ou du benzène secs et l'on continue la distillation de l'éther jusqu'à ce que la température du mélange atteigne 80° à 90°. On maintient cette température pendant 3 à 4 heures, puis on décompose par de l'eau faiblement chlorhydrique.

Si cette hydrolyse est effectuée avec ménagement,

---

(1) Pratiquement il faut employer, en second lieu, un excès de magnésien.

dans de l'eau glacée, elle présente deux phases bien nettes. Une première molécule d'eau engendre l'imine de la cétone, la *cétimine*, dont le chlorhydrate peut, suivant les cas, se dissoudre dans l'eau ou se séparer à l'état cristallin

$$\begin{aligned} & \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C = N - MgX + 2HCl + Aq \\ = & \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C = NH, HCl + MgXCl + Aq. \end{aligned}$$

Ces cétimines étaient jusqu'à présent des corps très peu connus; on ne connaissait guère que la benzophénone-imine de Hantzsch et Kraft. La possibilité d'isoler leurs chlorhydrates, comme phase intermédiaire, dans notre méthode de synthèse de cétones, a été signalée pour la première fois dans la Thèse de doctorat de E. Bellet (Nancy, 15 février 1913). Peu après, Moureu et Mignonac (*C. R.*, juin 1913), en reprenant l'étude de la méthode de Blaise pour la synthèse des cétones au moyen des nitriles, ont montré qu'on pouvait isoler, non seulement les chlorhydrates, mais les cétimines elles-mêmes.

La cétimine est capable à son tour, et assez rapidement à chaud, de fixer une nouvelle molécule d'eau pour donner la cétone correspondante et de l'ammoniac

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C = NH + H^2O = \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CO + NH^3.$$

En étudiant sa méthode de synthèse par action des organomagnésiens sur les nitriles, Blaise n'avait pu apercevoir ces deux phases de l'hydrolyse, parce qu'il entraînait immédiatement à la vapeur d'eau les produits de la réaction.

Il faut bien remarquer aussi que la méthode que nous venons de décrire ne se confond nullement avec la précédente méthode de Blaise, car la deuxième molécule d'organomagnésien ne réagit pas sur un nitrile libre, mais sur un complexe qui semble avoir, au moins dans

certains cas, une aptitude réactionnelle beaucoup plus grande que le nitrile lui-même. En effet, Blaise a trouvé que le rendement en cétone était fortement abaissé par la présence de chaînes latérales dans les nitriles aromatiques; ainsi avec le nitrile paratoluique, il n'a pas dépassé le rendement de 45 pour 100, tandis qu'avec le nitrile orthotoluique, les rendements tombent à 17 pour 100. Or nous allons voir que notre procédé donne des résultats bien meilleurs.

En revanche, il n'est pas douteux que la méthode au cyanogène (que Blaise n'a pas approfondie parce qu'elle ne lui fournissait pas les dicétones prévues) soit complètement parallèle à la nôtre et qu'elle donnera par suite des résultats de même ordre.

Nous pensons toutefois que, d'une manière générale, l'emploi du chlorure de cyanogène sera préférable à celui du cyanogène, parce que le premier réactif est plus facile à préparer par chloruration directe de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse suivant la méthode mise récemment au point par MM. Ch. Mauguin et L.-J. Simon (comm. privée), et qu'il est beaucoup plus soluble dans l'éther.

Benzophénone. — En faisant réagir comme nous l'avons indiqué $2^{mol},5$ de bromobenzène-magnésium sur 1^{mol} de chlorure de cyanogène et en hydrolysant par l'eau chlorhydrique froide, on constate que la solution éthérotoluénique ne contient pas de cétone, tandis que la solution aqueuse se recouvre peu à peu d'une huile qui se solidifie; c'est de la benzophénone dont on hâte la séparation par chauffage. Ceci prouve que le chlorhydrate de la benzophénone-imine, insoluble dans le dissolvant organique, est facilement soluble dans l'eau. Le rendement en benzophénone cristallisée est de 80 pour 100 par rapport au chlorure de cyanogène.

4.4'-Diméthylbenzophénone. — Pour la synthèse de cette cétone, nous avons opéré dans la proportion de 3^{mol} de *p*-bromotoluène (1) pour 1^{mol} de chlorure de cyanogène.

On a hydrolysé par l'eau glacée faiblement chlorhydrique; il s'est séparé un produit cristallin, insoluble dans le mélange d'éther et de toluène; on l'a essoré rapidement pour l'examiner.

La solution éthéro-toluénique n'a donné qu'un peu de *p-p'*-ditolyle et pas de cétone. La solution aqueuse, chauffée au bain-marie, abandonne une huile qui se solidifie, peu à peu, par refroidissement. C'est la cétone cherchée; elle provient évidemment du chlorhydrate de cétimine dissous dans l'eau.

Quant au produit cristallisé, séparé par essorage, nous l'avons purifié en le dissolvant dans le chloroforme, où il est très soluble, et en le reprécipitant par l'éther; il se présente alors en fines aiguilles incolores qui se décomposent, sans fondre, vers 180°-190°. C'est précisément le chlorhydrate d'imine de notre cétone

$$(p.CH^3 - C^6H^4)^2C = NH, HCl.$$

En effet, il est soluble dans l'eau et présente les propriétés d'un chlorhydrate de base; par chauffage de sa solution aqueuse, il se sépare de la diméthylbenzophénone, et par chauffage avec de la soude, il se dégage en même temps de l'ammoniac.

Le chlorhydrate de cétimine ainsi isolé représentait à peu près la moitié du rendement total qui s'est élevé à environ 80 pour 100, par rapport au chlorure de cyanogène.

La 4.4'-diméthylbenzophénone a déjà été décrite par

(1) Il est d'ailleurs probable que les résultats eussent été à peu près les mêmes avec un moindre excès de magnésien.

divers auteurs. En la faisant recristalliser dans l'alcool, nous l'avons obtenue en cristaux rhombiques fusibles à 94°-95°.

2.2'-*Diméthylbenzophénone.* — En opérant dans les mêmes conditions avec l'*o*-bromotoluène, nous sommes arrivés encore facilement à la cétone correspondante. Mais ici, au moment de l'hydrolyse, le chlorhydrate de la cétimine se dissout totalement dans l'eau et se dédouble régulièrement quand on chauffe au bain-marie. Le rendement a été de 73 pour 100 par rapport au chlorure de cyanogène.

La 2.2'-diméthylbenzophénone a été purifiée par chauffage de sa solution alcoolique avec un peu de noir animal; elle cristallise alors en superbes prismes incolores, fusibles à 72°, solubles dans les solvants organiques habituels, sauf la ligroïne.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	85,5	85,7
H	6,6	6,7

Cette cétone était encore inconnue; aussi avons-nous tenu à préparer son oxime. Mais on ne peut l'obtenir dans les conditions habituelles, il faut opérer, suivant la méthode d'Auwers, avec un grand excès d'hydroxylamine et de potasse. L'oxime recristallise très bien dans l'alcool, en beaux prismes d'aspect rectangulaire, fusibles à 105°.

Cette résistance à l'oximation qui paraît être due à la présence des deux substituants, en *ortho* dans chaque noyau, est à rapprocher de l'observation faite sur la 2.4.2'-triméthylbenzophénone, par Smith [1] qui n'a pu en préparer l'oxime.

---

[1] *D. ch. Ges.*, 1891, p. 4050.

α.α'-Dinaphtylcétone. — L'α-bromonaphtalène nous a conduits de même, avec un rendement de 55 pour 100, à l'α.α'-dinaphtylcétone.

Le chlorhydrate de la cétimine s'hydrolyse plus lentement que dans les cas précédents et il est nécessaire de chauffer pendant 1 heure environ au bain-marie bouillant.

Cette cétone a été préparée déjà par Schmidlin et Massini (1), par action du même magnésien que nous-mêmes sur le chlorure d'α-naphtoyle, puis par H. Bauer (2), en oxydant l'α.α'-dinaphtylcarbinol.

Elle cristallise en aiguilles fusibles à 102°-103°.

Il était particulièrement intéressant de vérifier si la méthode serait encore pratique pour la synthèse de cétones dissymétriques. Nous avons pour cela réalisé les deux synthèses suivantes :

2.4-Diméthylbenzophénone. — Sur une solution éthérée de 8g de chlorure de cyanogène, on a fait tomber $\frac{1}{8}$ de molécule de bromobenzène-magnésium, en opérant vers 0°, dans les conditions indiquées précédemment. La réaction terminée, on distille une partie de l'éther, puis on introduit $\frac{1}{6}$ de molécule de bromo-*m*-xylène-magnésium et l'on achève l'opération comme nous l'avons dit.

Après hydrolyse, le chlorhydrate de la cétimine se dissout dans l'eau, puis abandonne par décomposition des gouttelettes huileuses qui se rassemblent au fond du ballon. On extrait à l'éther, on lave cette solution au bicarbonate de soude, on la sèche et l'on rectifie. La cétone cherchée passe à 186°-189°, sous 15mm; il y en a 14g,4, soit 55 pour 100 par rapport au bromobenzène (3).

(1) *D. ch. Ges.*, 1909, p. 2388.

(2) *D. ch. Ges.*, 1909, p. 2589.

(3) Il eût sans doute été plus économique de faire réagir, en premier lieu, le bromo-*m*-xylène-magnésium.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	86,0	85,7
H	6,6	6,7

La 2.4-diméthylbenzophénone, liquide incolore, a été déjà décrite par Sollscher [1] qui l'a obtenue par action du chlorure de benzoyle sur le *méta*-xylène en présence du chlorure d'aluminium.

Phényl-α-naphtylcétone. — En faisant réagir successivement le bromobenzène-magnésium, puis l'α-bromonaphtalène-magnésium, sur le chlorure de cyanogène, nous avons obtenu, avec le même rendement que ci-dessus, la phényl-α-naphtylcétone, qui cristallise très bien en petits prismes fusibles à 75°, comme l'ont indiqué déjà les chimistes qui l'ont préparée par les méthodes habituelles.

CHAPITRE V.

Théorie des réactions précédentes.

Examinons maintenant par quel mécanisme peuvent se produire les réactions précédentes.

Et d'abord, quels sont les faits expérimentaux que nous avons à interpréter ?

Par réaction sur les organomagnésiens, l'iodure de cyanogène paraît ne donner que le dérivé iodé; le bromure de cyanogène donne surtout le dérivé bromé, à côté d'un peu de nitrile; enfin le chlorure de cyanogène donne surtout le nitrile avec un peu de dérivé chloré, dans les séries grasse et aromatique, mais dans la série

---

(1) *D. ch. Ges.*, 1882, p, 1682.

cyclanique la réaction est inversée, on obtient surtout le dérivé chloré et très peu de nitrile, comme dans le cas du bromure de cyanogène. D'autre part, le dérivé halogéné est formé à l'état libre, tandis que le nitrile n'est libéré que par hydrolyse d'un complexe capable de réagir encore sur une nouvelle molécule d'organomagnésien pour donner une cétimine.

Dans aucun cas, même en opérant à 60°, on ne trouve de carbylamine.

C'est le chlorure de cyanogène qui présente le cas le plus complexe, c'est sur lui que nous allons essayer de résoudre le problème.

Nous nous trouvons immédiatement en présence d'une question fondamentale : quelle est la constitution du chlorure de cyanogène ?

Jusqu'à maintenant il semblait admis par un grand nombre d'auteurs que le chlorure de cyanogène existait sous deux formes isomères : le chlorure gazeux bouillant à —15°, dont nous nous sommes servis pour nos expériences, et le liquide, bouillant vers 15°,5. On sait cependant que ces deux corps se comportent, vis-à-vis des réactifs minéraux, de façons tellement identiques qu'on n'a pu jusqu'à présent les différencier chimiquement et qu'on a même émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'un produit unique, liquide, accidentellement maintenu, dans certains cas, à l'état gazeux par une impureté inconnue.

L'hypothèse des deux isomères nous était apparue cependant comme fort vraisemblable en remarquant que la différence entre les points d'ébullition observés était précisément de l'ordre de la différence entre ceux des premiers termes des carbylamines et des nitriles isomères, de sorte que la forme gazeuse aurait pu posséder la constitution d'une carbylamine, Cl — N _ C, alors que la forme liquide aurait représenté le nitrile, Cl — C ≡ N. A la vérité, toutes les réactions observées jusqu'à présent

s'accordent pour faire rejeter la forme nitrile, mais ceci peut s'expliquer par une tautomérisation sous l'influence des réactifs. Nous serons d'ailleurs amenés à conserver cette hypothèse pour expliquer nos réactions.

Les considérations précédentes nous ont conduits à rechercher si les organomagnésiens ne permettraient pas de mettre en évidence une différence constitutive entre les deux formes du chlorure de cyanogène. Nous avons cru, en effet, en comparant le chlorure de cyanogène gazeux, obtenu par la méthode de Drechsel, au chlorure liquide préparé par la méthode de A. Gautier [1], apercevoir une différence suffisante pour pouvoir conclure à l'existence des deux formes [2]. Mais cette différence était due certainement à des causes secondaires que nous n'avons pas élucidées, car les recherches récentes de MM. Ch. Mauguin et L.-J. Simon (comm. privée) ont établi que, quel que soit le procédé employé pour préparer le chlorure de cyanogène, on l'obtient uniquement sous la forme liquide bouillant à 12°,5. Il est donc hors de doute maintenant que le chlorure de cyanogène se présente à l'état libre sous une seule forme, mais ceci ne s'oppose en rien à l'hypothèse d'une tautomérisation sous l'influence des réactifs.

Il faut remarquer d'ailleurs que nos réactifs sont bien différents de ceux qui ont été appliqués jusqu'ici aux halogénures de cyanogène; au lieu de composés minéraux, en solution aqueuse, nous employons des réactifs organiques ,en milieu anhydre. Rien d'étonnant à ce que nous puissions rencontrer des phénomènes de tautomérisation différents et, en particulier, un équilibre entre les formes nitrile et carbylamine.

Examinons donc quelles possibilités réactionnelles nous

---

(1) *Bull.*, t. V, 1866, p. 403.
(2) *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, 1914, p. 457.

allons rencontrer théoriquement avec ces deux formes.

1° Supposons d'abord que le chlorure de cyanogène possède la forme carbylamine. On peut le représenter soit par la formule

$$Cl - N \equiv C,$$

soit par celle qu'ont admise A. Gautier, puis Nef,

$$Cl - N = C\langle.$$

Comme l'halogène soudé à l'azote est, d'une façon générale, moins solidement attaché que lorsqu'il est soudé au carbone, on peut penser que la forme carbylamine se prêtera de préférence à une double décomposition qui pourrait donner

$$\text{(I)} \qquad ClNC + RMgX = R(CN) + MgXCl$$

ou

$$\text{(II)} \qquad ClNC + RMgX = RCl + (CN)MgX.$$

La première réaction conduirait à une carbylamine, ou, s'il se produisait une transposition, bien peu vraisemblable dans nos conditions opératoires, à un nitrile libre. Les réactions étudiées n'ont jamais donné de carbylamine et nous savons, d'autre part, que le nitrile engendré n'est pas libre, mais sous forme de complexe. La première équation est donc à rejeter.

La seconde, au contraire, peut très bien expliquer la formation du dérivé halogéné, à l'état libre.

Si maintenant nous envisageons l'hypothèse de la formation d'un complexe d'addition, nous pourrons avoir : avec la première formule,

$$\text{(III)} \qquad Cl - \underset{\underset{MgX}{|}}{N} \equiv C - R,$$

$$\text{(IV)} \qquad Cl - \underset{\underset{R}{|}}{N} \equiv C - MgX,$$

et avec la deuxième [1],

(V) $$Cl - N = C \begin{cases} R \\ MgX \end{cases}.$$

Les complexes (III) et (IV) doivent être, l'un et l'autre, très peu stables, et ne pourraient vraisemblablement subir la température de 180°-190° jusqu'à laquelle nous avons poussé, dans le vide, nos expériences de stabilité. (III) se dédoublerait en R CN et Mg × Cl; (IV) pourrait donner R NC et MgX Cl, ou R Cl et NC MgX, ce qui nous ramènerait à l'équation (II). Quant à (V), il paraît être susceptible d'une stabilité suffisante et nous devons le retenir comme capable d'expliquer la production des nitriles.

2° Voyons maintenant ce que peut donner la forme nitrile Cl — C ≡ N.

Le Cl étant soudé au carbone est plus stable et cette forme doit fournir de préférence un complexe d'addition qui serait

(VI) $$Cl - \overset{\overset{R}{|}}{C} = N - MgX$$

ou

(VII) $$Cl - \overset{\overset{MgX}{|}}{C} = N - R.$$

Outre qu'il serait vraisemblablement peu stable, le complexe (VII) ne pourrait conduire qu'à une carbylamine, mais (VI) paraît satisfaire à la condition de stabilité et à celle de pouvoir se dédoubler par hydrolyse en donnant un nitrile.

3° Il nous reste donc à choisir, pour le complexe d'addition, entre les formules (V) et (VI). Nous aurons recours, pour cela, à la seconde phase de la réaction qui doit con-

---

(1) Ce mode de réaction est celui qui a été établi pour les carbylamines (SACHS et LŒVY, *D. ch. Ges.*, 1904, p. 874).

duire par hydrolyse, comme on le voit, à une cétimine.

Le complexe (V) contient un atome de Cl soudé à l'azote, et si l'on remarque, en plus, que la seconde phase de la réaction se fait à température plus élevée que la première (80° à 90°), il est difficile de concevoir un autre processus que la double décomposition qui donnerait

$$R'MgX + ClN = \underset{\underset{MgX}{|}}{C} - R \rightarrow R'N = \underset{\underset{MgX}{|}}{C} - R \rightarrow R'N = CH - R,$$

c'est-à-dire une aldimine substituée, puis finalement un aldéhyde et une amine. C'est le résultat auquel conduisent les carbylamines (SACHS et LŒVY, *loc. cit.*) (1).

Si nous supposons, au contraire, que le complexe (VI) subisse la même réaction, nous aboutissons immédiatement aux résultats expérimentaux

$$R'MgX + Cl - \overset{\overset{R}{|}}{C} = N - MgX$$
$$\rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = NMgX \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = NH,$$

c'est-à-dire à la cétimine, puis à la cétone correspondante.

C'est donc la formule (VI) que nous adopterons pour représenter le complexe de première phase.

Nous sommes ainsi conduits à admettre, comme hypothèses les plus vraisemblables, que c'est la forme carbylamine du chlorure de cyanogène qui conduit au dérivé halogéné [suivant (II) ou (IV)] et la forme nitrile qui conduit au nitrile [suivant (VI)].

Si donc le chlorure de cyanogène possède bien, à l'état

---

(1) A la vérité, on connaît quelques cas d'addition d'un organomagnésien sur une double liaison $> C = N$, par exemple sur la benzydène aniline (BUSCH et RINCK, *D. ch. Ges.*, 1905, p. 1761); mais lorsqu'il existe un atome de Cl, même sur le carbone du groupement $C = N$, comme dans les iminochlorures, c'est une substitution qui se produit (MARQUIS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 142, 1906, p. 712).

libre, la forme carbylamine qu'on s'accorde à lui attribuer d'après ses réactions avec les réactifs minéraux, il faut admettre que, sous l'influence des organomagnésiens, il s'établit entre les deux formes tautomères un équilibre, variable suivant la nature du magnésien, et, sans doute aussi, suivant les conditions opératoires (concentration, température [1]). La tautomérisation en chloroformionitrile serait à peu près complète sous l'influence des organomagnésiens gras et aromatiques, tandis qu'elle serait très faible avec les magnésiens cyclaniques (bromure de cyclohexylmagnésium).

De même, le bromure et l'iodure de cyanogène possédant, à l'état libre, la forme carbylamine, le bromure est faiblement tautomérisé par les organomagnésiens et l'iodure, pas du tout, ou à peu près. Les expériences de divers savants rapportées au début de notre première Note semblent alors montrer que les dérivés organozinciques et organosodiques agissent sur les halogénures de cyanogène dans le même sens que les organomagnésiens, tandis que les organoaluminiques isomérisent même l'iodure de cyanogène.

Remarquons que nos résultats peuvent s'interpréter avec la même facilité si l'on adopte pour le chlorure de cyanogène la formule cyclique, $C\left\langle\begin{matrix}Cl\\ |\\ N\end{matrix}\right.$, proposée par Gutmann [2]. Cette formule peut, en effet, prendre, à volonté, la forme nitrile ou la forme carbylamine sur lesquelles nous avons raisonné.

Mais la formule précédente a conduit Dixon et Taylor [3]

---

(1) Ceci expliquerait sans doute pourquoi nous avons parfois obtenu des résultats assez différents en opérant avec le chlorure de cyanogène gazeux de Drechsel ou avec le chlorure liquide de A. Gautier.

(2) *D. ch. Ges.*, 1909, p. 3628.

(3) *J. Chem. Soc.*, 1913, p. 980.

à proposer, par analogie, pour le cyanogène, une nouvelle formule, $\begin{matrix} C = C \\ \| \quad \| \\ N - N \end{matrix}$, qu'il convient d'examiner du point de vue qui nous occupe.

La formule habituelle du cyanogène, qui en fait le dinitrile oxalique, $N \equiv C - C \equiv N$, présente un certain nombres d'inconvénients, mis déjà en lumière par divers auteurs. Nous n'y reviendrons pas et nous nous contenterons d'y ajouter ceux qu'a révélés son action sur les organomagnésiens.

Quand Blaise eut montré que, suivant l'opinion de Frankland, le groupement nitrile conduisait bien, par l'action d'un organométallique convenable, à la fonction cétone, il était parfaitement fondé à supposer que le cyanogène lui donnerait des α-dicétones, par deux réactions symétriques sur les deux $-C \equiv N$ identiques.

Il n'en fut rien, comme on sait, et la réaction totale le conduisit à des monocétones. L'auteur interprète ce résultat de la manière suivante :

$$RMgX + N \equiv C - C \equiv N = N \equiv C - \overset{R}{C} = N - MgX,$$

$$N \equiv C - \overset{R}{\overset{|}{C}} = N - MgX + RMgX$$

$$= N \equiv C - MgX + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = N - MgX.$$

Nos précédentes recherches ont établi que cette interprétation était exacte, tout au moins en ce qu'elle prévoyait, en première phase, la formation d'un complexe d'addition. Mais nous avons montré, en outre, que ce complexe donnait par hydrolyse un nitrile, réaction que nous avons expliquée par l'équation :

$$N \equiv C - \overset{R}{\overset{|}{C}} = NMgX + Aq = RCN + N \equiv C - MgX + Aq.$$

Mais, malgré la forte négativité du groupement $-C \equiv N$

qui favorise son élimination avec Mg X, il y a tout lieu de s'étonner que l'hydrolyse précédente ne conduise pas à un nitrile α-cétonique

$$N \equiv C - \overset{\overset{R}{|}}{C} = N - MgX + H^2O$$

$$= MgXOH + N \equiv C - \overset{\overset{R}{|}}{C} = NH \rightarrow NC - CO - R$$

ou à ses produits d'hydrolyse, $RCOCONH^2$ ou $RCOCO^2H$, ou même simplement RCO^2H.

A la rigueur, on pourrait admettre que la réaction de Blaise soit dirigée d'une manière unilatérale par la première addition, mais la décomposition de cette première phase, elle-même, n'est expliquée que très imparfaitement par la formule actuelle du cyanogène.

Il semble que la formule de Dixon et Taylor soit plus satisfaisante.

En tenant compte de la tendance que manifestent les organomagnésiens à se fixer en 1.4 sur certains systèmes de doubles liaisons conjuguées (phénomène que nous avons observé pour la première fois sur l'éther éthylidène acétylacétique et qui a été étudié très en détail par Kohler et ses élèves), on peut, en effet, au moyen de la formule précédente, interpréter aisément nos résultats. Dans la première phase, nous aurons :

$$\begin{matrix} {}^{(1)}C = C^{(4)} \\ \| \quad \| \\ {}^{(2}N - N^{(3}\end{matrix} + RMgX = \begin{matrix} R - C = C - MgX \\ | \quad | \\ N = N \end{matrix}$$

complexe qui ne semble guère capable de donner, par hydrolyse, autre chose qu'un nitrile et un cyanure.

Par le même mécanisme, nous pourrons avoir, pour la seconde phase :

$$\begin{matrix} R - \overset{(1)}{C} = \overset{(2)}{C} - MgX \\ | \quad | \\ {}^{(4)}N = N^{(3)} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \overset{\overset{R'}{|}}{R - C} - C - MgX \\ | \quad \| \\ XMg - N - N \end{matrix}$$

et ce nouveau complexe paraît parfaitement capable de se dédoubler spontanément ou par hydrolyse en cétimine et cyanure, comme l'indique le pointillé.

Conclusions. — Les recherches rapportées dans les deux parties du présent Mémoire conduisent aux conclusions suivantes :

1° Si les halogénures de cyanogène possèdent, à l'état libre, la forme carbylamine, actuellement admise, les organomagnésiens tautomérisent presque complètement le chlorure de cyanogène dans la forme nitrile; ils tautomérisent peu le bromure et presque pas, ou pas du tout, l'iodure de cyanogène.

2° Une exception paraît être présentée par les magnésiens cyclaniques qui tautomérisent très peu le chlorure de cyanogène.

3° Il résulte de là que le bromure et l'iodure de cyanogène, en réagissant sous la forme carbylamine, fournissent une nouvelle méthode d'introduction d'un halogène dans une molécule organique, méthode particulièrement précieuse dans les cas où l'on ne peut faire réagir l'halogène lui-même (Bodroux) et, en tout cas, bien supérieure à la méthode de Braun, à l'iodacétonitrile.

4° Le chlorure de cyanogène réagit sur les organomagnésiens gras et aromatiques, principalement sous la forme nitrile et la réaction présente deux phases distinctes.

La première conduit à un nitrile et fournit une méthode générale qui, dans la série grasse, sera d'ordinaire moins avantageuse que la méthode au cyanure alcalin, mais sera souvent intéressante dans la série aromatique et fournira, en particulier, un moyen commode pour remplacer par CN un atome d'hydrogène actif (dérivés indéniques, carbures acétyléniques vrais, etc.

5° La deuxième phase conduit à une cétone et la superposition des deux phases constitue une bonne méthode

de synthèse des cétones symétriques ou dissymétriques dans les séries grasse et aromatique. Cette méthode est, en général, supérieure à celle qui part des nitriles (Blaise). Elle donne des résultats de même ordre que la méthode au cyanogène (Blaise), mais l'emploi du chlorure de cyanogène est préférable parce que ce corps se prépare plus facilement et surtout parce qu'il est beaucoup plus soluble dans l'éther.

6° Nous avons établi le mécanisme de ces réactions et confirmé ainsi celui qui a été proposé par Blaise pour expliquer la synthèse des cétones par action du cyanogène sur les organomagnésiens.

7° Mais nous en avons déduit que la réaction du cyanogène comportait également deux phases bien distinctes et nous avons montré que la première phase, qui avait échappé à ce savant, donnait un nitrile, comme le chlorure de cyanogène.

8° Cette circonstance nous a permis d'instituer une méthode de synthèse des nitriles cyclaniques pour lesquels, autant que nous avons pu en juger, le chlorure de cyanogène ne convient pas. Et cette méthode est actuellement la seule générale dans cette série.

9° Les recherches précédentes ont mis en lumière, une fois de plus, les inconvénients de la formule actuelle du cyanogène et nous avons montré que, en ce qui nous concerne, la formule cyclique de Dixon et Taylor paraît être préférable.

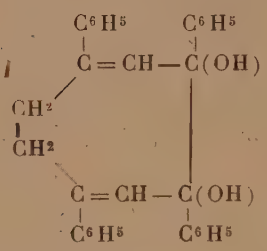
RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DE LA DYPNOPINACONE ET DE SES DÉRIVÉS;

PAR M. MAURICE DELACRE.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

SUR LES luteo DYPNOPINACONES.

Dypnopinacone ordinaire



Sa préparation a été décrite antérieurement [1]. Si elle ne donne pas toujours le rendement maximum, il faut sans doute en rechercher la raison dans l'isomérisation facile en h. dypnopinacone et en l. dypnopinacone γ. Je mentionnerai notamment que, par suite des circonstances momentanées spéciales [2], j'ai cherché à éviter la purification dans la benzine-ligroïne, et à purifier le produit brut par l'alcool seul. Les rendements en ce cas ne sont pas toujours constants. Les concentrations alcooliques contiennent des huiles incristallisables qui dans certaines opérations représentaient 10 à 20 pour 100 du produit brut mis en œuvre. Ces huiles traitées par l'acide acétique

(1) *Annales de Chimie*, t. II, 1914, p. 76.

(2) Impossibilité de se procurer de la ligroïne pendant l'occupation allemande.

ont déposé une certaine quantité de l. dypnopinacoline α, une très petite quantité de l. dypnopinacoline γ (environ 4g pour 700g de produit brut), et des h. dypnopinacones α et β. La solution acétique mère, bouillie pendant 2 jours, n'a pas déposé d'h. dypnopinacoline α, non plus que d'autres cristaux, et cependant, additionnée d'eau, elle a fourni un important précipité.

Le produit que nous avons à décrire ici, et que nous dénommons le plus souvent simplement *dypnopinacone*, donne deux produits de déshydratation, par deux réactions différentes dont les rendements atteignent dans les deux cas environ 99 pour 100. Nous avons considéré comme normale la déshydratation conduisant à l'al. dypnopinacoline [1]. Il ne nous est pas possible, avec nos théories actuelles, de concevoir l'existence d'un second dérivé de déshydratation normale. Nous regarderons donc la l. dypnopinacoline α comme un dérivé anormal; mais on voit que la raison est purement doctrinale.

Si la déshydratation de la dypnopinacone par l'acide acétique glacial doit être regardée comme anormale, il semble que l'on devrait pouvoir réaliser, en milieu acétique suffisamment dilué, l'isomérisation de ce corps en un produit normal d'hydratation de la l. dypnopinacoline α. Je n'ai pas voulu omettre de tenter cet essai, bien que mes expériences m'aient convaincu depuis un certain nombre d'années que les réactions ne suivent pas toujours cet ordre logique.

La dypnopinacone ordinaire fond constamment à 162°; son point de fusion s'élève sensiblement lorsqu'on fait cristalliser dans de l'alcool acidulé par l'acide acétique [2]. Dans ces derniers temps, j'ai retiré dans la préparation

---

[1] *Annales de Chimie*, t. II, 1914, p. 83.

[2] *Bull. Acad. Belg.*, 3e série, t. XXXII, 1896, p. 454-455.

de la l. dypnopinacone γ, par concentration et après séparation du produit γ au moyen de lévigation, un produit fondant à 164° dont l'aspect soyeux m'avait frappé. Mes essais en vue de le différencier de la dypnopinacone n'ont pas abouti; d'ailleurs, comme c'est à peu près le seul produit qui accompagne dans les concentrations la formation du dérivé γ, il est peu probable qu'il soit différent de la dypnopinacone.

J'ai cherché à déshydrater graduellement la dypnopinacone ordinaire : 15^g sont dissous dans 600^g d'alcool additionné de 5 gouttes d'acide acétique; il se dépose par refroidissement 24^g de produit non transformé. Une opération semblable est soumise à l'ébullition pendant 40 heures; la solution, filtrée à chaud, dépose seulement 9^g. La concentration de la solution alcoolique dépose une résine qui, par recristallisation dans l'alcool, donne difficilement un mélange de dypnopinacone ordinaire et de l. dypnopinacoline α. Il se forme aussi probablement quelques cristaux vitreux incolores, peut-être de l. dypnopinacone γ. Toutes les résines et les résidus de la concentration ménagée des alcools, traités par l'acide acétique, donnent un mélange de l. dypnopinacolines α et γ'; cette dernière en proportion très faible.

Action de la chaleur sur la dypnopinacone.

Mes expériences démontrent que, dans leurs limites de précision et suivant la température, la chaleur agit sur la dypnopinacone pour la dépolymériser ou l'isomériser, mais non pour la déshydrater [1]:

---

[1] Une petite rectification est à apporter sur ce point dans le premier Mémoire (*Ann. de Chim.*, t. II, p. 81), on admet cependant que la benzopinacone (fus. 168°) se déshydrate par la chaleur (à 196°-200°) donnant, en rendements faibles il est vrai, la benzopinacoline α.

J'ai décrit antérieurement la dépolymérisation [1]. J'indiquerai plus loin que la simple fusion, suivie de cristallisation dans l'alcool, donne la l. dypnopinacone γ. En vue d'améliorer la préparation de ce précieux produit, j'ai cherché à compléter l'étude de l'action de la chaleur; elle ne m'a rien donné en ce sens, mais présente un grand intérêt pour les conclusions générales de mes recherches. 50^g de dypnopinacone sont chauffés au bain d'huile à 190° dans le vide pendant 4 heures et demie; on reprend la masse fondue par 300^g d'alcool. On a exécuté cinq opérations semblables; certaines ont donné des cristaux assez facilement, tandis que d'autres ont refusé de cristalliser, bien que l'on ait soumis la résine à de très longs lavages à l'alcool froid. On a retiré de toutes ces opérations 45^g de cristaux. Ceux-ci, dissous dans 650^g d'alcool bouillant, ont déposé seulement :

1° 25^g que l'on a séparés par lévigation; le produit lourd (h. dypnopinacone) donne une masse caséeuse (h. dypnopinacoline) par ébullition avec l'acide acétique. Quant au produit léger (8^g) principalement formé de dypnopinacone, il dépose, dissous dans 50^g d'acide acétique, de la l. dypnopinacoline α et quelques centigrammes d'h. dypnopinacone γ fondant vers 200°;

2° $1^g,5$, qui, dissous dans 20^g d'acide, ont déposé de l'h. dypnopinacone β;

3° $3^g,8$ par 30^g d'acide ont donné de l'h. dypnopinacone α.

Ces dépôts 2° et 3° n'ont été recueillis qu'après une quinzaine de jours de repos; ils ne contiennent pas de l. dypnopinacolines α ni γ.

Toutes les solutions alcooliques ne déposent par concentration qu'une résine qui refuse obstinément de cristalliser dans l'alcool, mais qui a donné par l'acide acé-

---

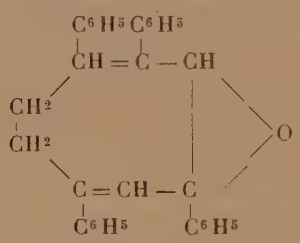
[1] *Ann. de Chim.*, t. II, p. 81.

tique 14^g de cristaux principalement formés d'h. dypnopinacone α.

Enfin tous les produits (sauf les 8^g) et solutions acétiques ont donné par ébullition avec l'acide, puis recristallisation, 56^g d'h. dypnopinacoline α. Les solutions acétiques concentrées, ne donnant plus aucun dépôt, ont été additionnées (pour 500^{cm^3}) de 20^{cm^3} d'acide acétique saturé de gaz bromhydrique et bouillies quelques heures. Il s'est formé uniquement un dépôt de 27^g que nous regarderons comme un carbure de déshydratation.

Je n'ai pu examiner les produits incristallisables qui devaient rester dans la solution acide.

1. Dypnopinacoline α.



Préparation. — 120^g de dypnopinacone pure sont dissous à chaud dans 3 parties d'acide acétique. Après 48 heures, il s'est déposé 119^g de produit jaune en magnifiques cristaux; la concentration a donné encore $1^g,9$ du même produit. La solution restante précipite par l'eau $2^g,5$ de produit blanc (mérodypnopinacone ou pinacoline); le liquide filtré à une belle fluorescence verte; il se décolore et louchit par l'ammoniaque.

D'après ces chiffres, le rendement de la déshydratation est de 99 pour 100.

Purification. — Les 119^g, cristallisés dans l'alcool (15 : 600), donnent 113^g; la concentration des alcools donne $3^g,1$ de produit semblable; l'alcool restant louchit

par l'eau en donnant un très petit précipité, traces de mérodypnopinacone. La solubilité de l'échantillon de 113^g dans l'alcool est de 15 : 600; 70^g de produit pur se dissolvent à chaud dans 200^g d'acide acétique; c'est encore un excès d'acide; il s'est déposé 70^g.

Propriétés. — La l. dypnopinacoline α se présente en magnifiques cristaux en aiguilles, jaune vif, inaltérables à l'air et à la lumière. En solution ou en mélange avec l'alcool, ce produit est pour ainsi dire inattaquable par les rayons solaires.

La simple fusion est sans action sensible : de $12^g,3$ mis en œuvre, on a retrouvé $11^g,8$ par cristallisation dans 600^g d'alcool; la concentration du liquide mère à 100^{cm^3} a donné exclusivement le même produit. 10^g bouillis pendant quelque temps avec 100^g d'acide acétique pur n'ont pas subi d'altération sensible après ébullition pendant 16 heures. La solution dépose, au lieu de cristaux, une résine qui, traitée par l'alcool, a donné uniquement du produit primitif.

Action de la potasse sur la l. dypnopinacoline α.

L'action de la potasse alcoolique diluée, par exemple à 2 ou 3 pour 100, agissant sur la dypnopinacone donne l'al. dypnopinacoline en rendement quantitatif. Mais le produit de déshydratation acétique de la dypnopinacone (l. dypnopinacoline α) ne paraît plus susceptible de revenir à l'al. dypnopinacoline, par l'action du même réactif. On sait que celui-ci provoque la formation de la l. dypnopinacoline β; mais le rendement n'étant pas très élevé, il a paru intéressant de rechercher la nature des produits secondaires de la réaction.

La potasse modérément diluée transforme l'isomère α en β [1]; le même réactif à 30 pour 100 ne provoque pas

[1] *Bull. Acad. de Belg.*, 3e série, t. XXII, 1891, p. 491.

la scission d'une manière sensible [1], celle-ci est assurée par la potasse alcoolique solidifiable à 180° à reflux [2].

I. La l. α (10g) avec 300g d'alcool et 30 gouttes de potasse aqueuse normale n'est pas transformée après 6 heures d'ébullition.

II. On prend 20g de l. α pure, 600g d'alcool et 2g de pastilles de potasse. On fait bouillir le mélange au bain-marie pendant 7 heures et l'on abandonne au repos pendant plusieurs jours.

Vingt-neuf ballons semblables ont déposé 368g [cristallisés dans l'alcool (18 : 600) 302g; concentrations recristallisées 22g].

Les concentrations des solutions alcalines ont formé des dépôts qui, recristallisés dans l'alcool, ont donné 42g.

Ceux-ci, cristallisés en même temps que les 22g précédents dans 500g d'acide acétique, ont déposé seulement 29g de l. dypnopinacoline β.

Les concentrations alcalines contenaient donc encore 214g de produit. On les a neutralisés par l'acide sulfurique dilué. Après repos on a filtré; le dépôt, lavé à l'eau et séché, a été repris par l'alcool et le mélange traité comme la solution filtrée. Celle-ci n'a guère abandonné par concentration que de la résine (à part certains ballons qui ont déposé de la déshydro-l. dypnopinacoline). On a chassé l'alcool et repris par l'acide acétique. Après un très long repos celui-ci a déposé 30g formés de déshydro de l. dypnopinacoline β, de peu de dérivé α; on n'a pas trouvé d'isomère γ.

Toutes les solutions acétiques mères ont été réunies; elles contenaient donc encore 219g. J'ai cherché à en examiner la teneur en me basant sur l'action de l'acide acétique-bromhydrique, isomérisant ou déshydratant,

---

(1) *Bull. Acad. de Belg.*, 3e série, t. XXIX, 1895, p. 859.

(2) *Ibid.*, 3e série, t. XXII, 1891. p. 495.

suivant la concentration. Par action de 10^{cm^3} d'acide fumant sur 500^{cm^3} de solution, et ébullition pendant 15 minutes, on a retiré après repos d'abord, puis par concentration, environ 120^g d'un mélange d'environ 1 partie de déshydro-l. dypnopinacoline (1) et 2 parties de l. dypnopinacoline β.

La solution acétique mère, par une proportion d'acide bromhydrique suffisante pour provoquer la déshydratation et ébullition prolongée, n'a déposé ni cristaux ni résine.

On s'explique que les solutions acétiques ne déposent plus rien avant l'addition de H Br et précipitent au contraire par l'action de ce réactif si l'on suppose que la solution contient un mélange de l. α et β (sans compter γ et δ). L'isomérisation de α, assurée par H Br, provoquerait le dépôt d'une partie du dérivé β. Mais cette présence du dérivé l. α est-elle due à une réaction non terminée ou à un équilibre ? La réaction n'est pas assez nette pour permettre une déduction à ce sujet, non plus que pour isoler l'isomère γ qui, dans des réactions analogues, se forme dans des proportions très minimes. Quoi qu'il en soit, on ne s'explique pas la perte d'une centaine de grammes subie par le rendement total. S'est-il formé de l'al. dynopinacoline ou des dérivés h.? Il est probable que cette perte est liée à la production de la déshydro. Il est surprenant de voir agir la potasse dans ces conditions comme agent d'oxydation. Mais ne voyons que le fait et rappelons-nous que l'oxydation interne de l'al. dypnopinacone $C^{32}H^{26}O$, donnant la pyro $C^{32}H^{22}O$ s'accompagne de résines incristallisables.

---

(1) 3^g de produit lavé plusieurs fois à l'alcool bouillant ont exigé pour se dissoudre 650^g du même dissolvant en ébullition. La solution a déposé $2^g,8$ formant par filtration un magnifique feutre blanc pur; les cristaux fondent à 191°-191°,5; ils ne sont pas attaqués par ébullition pendant 5 heures avec 250^g d'alcool et $3^g,5$ de potasse caustique.

Alcool l. dypnopinacolique α du zinc éthyle.

Préparation. — On peut diminuer considérablement la proportion de zinc éthyle employée dans mes premières expériences [1] et, dans ces conditions, le procédé peut être considéré comme avantageux. A 65g de zinc éthyle on ajoute 100g de l. dypnopinacoline α pulvérisée et l'on chauffe au bain-marie pendant 4 jours à raison de 8 heures par jour. Le mélange qui, par la chaleur devient d'abord de plus en plus liquide, se solidifie graduellement. On étend d'éther et l'on verse dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique et l'on sépare par filtration. Un premier épuisement par 400g d'alcool a donné un dépôt de 34g; un second par 500g, 43g. Une légère concentration des deux solutions alcooliques a donné 9g. Une concentration plus forte a provoqué le dépôt d'une huile.

Le premier dépôt de 34g, dissous dans 300g d'alcool bouillant, a déposé 22g, mélange d'alcool l. dypnopinacolique α (fus. 151°) et de peu de triphénylbenzine en cristaux un peu colorés ressemblant à des plumes. La concentration alcoolique a déposé 4g d'alcool h. dypnopinacolique en magnifiques lamelles, puis 4g d'un mélange des deux alcools.

La séparation de la triphénylbenzine se fait assez difficilement; par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, le produit pur se dépose le premier; on le sépare par filtration; la triphénylbenzine cristallise dans la solution. Lorsque la proportion de carbure est très faible, on la retrouve dans la concentration. Le second dépôt de 43g en est sensiblement exempt.

---

[1] *Bull. Acad. de Belg.*, 3e série, t. XXII, 1891, p. 486; t. XXVII, 1894, p. 44.

Purification. — 143g d'alcool déjà purifiés ont été dissous dans 2350g d'alcool bouillant. Après filtration, il s'est déposé 131g. La concentration a abandonné par refroidissement 15g de cristaux contenant des cristaux de triphénylbenzène (plumes).

131g ont demandé pour se dissoudre à l'ébullition 2200g d'alcool qui ont déposé des cristaux qui pesaient après dessiccation 115g (analyse), puis par deux concentrations successives 14g et 2g,5. Ces deux derniers dépôts étaient exempts de plumes. Les 2g,5 ont été dissous dans 40g d'alcool bouillant, la solution a déposé 2g,2; en dissolvant ceux-ci dans 50g (excès) d'alcool, ils ont déposé 1g,9 de beaux cristaux très nets (fus. 152°,5).

Propriétés. — Cet alcool se présente en cristaux incolores, mais qui jaunissent par conservation. Les solutions alcooliques concentrées déposent des aiguilles prismatiques vitreuses; les solutions plus diluées donnent des cristaux à forme ramassée.

Analyse.

Substance	0,1383
Eau	0,0771
CO^2	0,4081 0,0113 0,0027

	Trouvé.	Calculé pour $C^{32}H^{28}O^2$.
C pour 100	89,73	89,72
H pour 100	6,67	6,57

Il est soluble dans 16,5 parties d'alcool bouillant. Une solution à 5 pour 100, bouillie pendant 40 heures, n'a pas subi de modification appréciable.

Une trace de produit donne une coloration rouge orange au contact de l'acide sulfurique concentré.

L'action du brome au soleil, sur laquelle j'avais compté pour régénérer $C^{32}H^{26}O$ et fixer ainsi les relations d'isomérisation de cet alcool, n'a donné que des traces d'un corps fondant vers 80°.

On sait que le chlorure d'acétyle le scinde en $C^{25}H^{22}$ et aldéhyde benzoïque.

Action de l'acide acétique. — 13^g dans 200^g. Ébullition à reflux 4 heures et demie. On concentre à 30^{cm^3}, dépôt $1^g,5$ (fus. 175°); recristallisé dans l'alcool (fus. 177°). Le liquide filtré est précipité par l'alcool; la résine traitée à différentes reprises par de l'alcool chaud dépose d'abord des aiguilles, puis une forte proportion de paillettes $C^{25}H^{22}$.

Analyse.

Substance	0,1136
Eau	0,0675
CO^2	0,3487 0,0104 0,0023

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{30}O^2$.
C pour 100	86,78	87,35
H pour 100	6,57	6,12

C'est donc probablement un acétate insuffisamment pur.

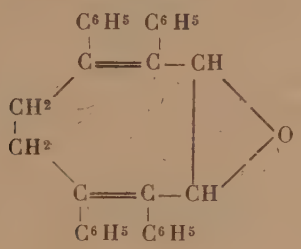
Action de la potasse. — 20^g avec 200^g de potasse alcoolique, chauffés pendant 15 heures à 140° à reflux, ont donné, après précipitation par l'eau et recristallisation dans l'alcool, 13^g de carbure $C^{25}H^{22}$. L'acide benzoïque n'a pas été dosé.

Action de la chaleur. — On pourrait croire d'après la réaction qui précède que cet alcool l. dypnopinacolique subit l'action de la chaleur plutôt que celle de l'alcali.

Cependant l'influence de la chaleur sur le produit chauffé dans le vide ne se manifeste ni vers 210° (2 heures), ni vers 250° (2 heures). Ce n'est que vers 300° que le produit se scinde, il se dégage de l'aldéhyde benzoïque. On ne dépasse pas cette température. Le résidu traité par l'acide acétique dépose de la triphénylbenzine.

Rappelons que l'alcool h. dypnopinacolique se scinde à 200° en $C^{25}H^{22}$ et aldéhyde.

l. Dypnopinacoline β.



Préparation. — 50g de l. dypnopinacoline α, 500g d'acide acétique et 30 gouttes d'acide acétique saturé d'acide bromhydrique, sont chauffés à reflux pendant 15 minutes. Trois opérations semblables ont donné par refroidissement 125g de produit sec; la concentration à 400cm³ donne encore 14g du même produit. On précipite par l'eau.

Purification. — Les 125g + 14g par cristallisation dans l'alcool (18 : 600) : premier jet 123g échantillon A; concentration à 660cm³, 7g. Une nouvelle concentration à 100cm³ donne une résine que l'on réunit au précipité par l'eau. On la soumet à des lavages méthodiques par l'alcool froid puis une fois par l'acide acétique. Par concentration dans le même dissolvant on retire 5g de l. dypnopinacoline β qui, cristallisés dans 50g d'acide, fond à 141°. Donc rendement 135g pour 150g.

Les alcools de lavage donnent par concentration une résine rouge, laquelle cristallisée dans l'acide acétique a déposé très lentement des cristaux que l'on a épuisés par l'alcool chaud.

Premier épuisement, $0^g,3$, on lave deux fois à l'alcool bouillant, puis on fait cristalliser dans l'acide acétique : cristaux blancs (fus. 207°); deuxième épuisement, cristaux (fus. 207°), $0^g,1$ (dypnopinacolène, trouvé : C %, $93^g,42$; H %, $5^g,93$); troisième et quatrième épuisements, $0^g,2$ (fus. 208°).

Certaines réactions ayant été effectuées avec la l. dypnopinacoline β préparée par la potasse, il était nécessaire que je m'assure de la pureté du produit ainsi obtenu.

179^g obtenus comme les 302^g (opération II, p. 400) ont été comparés à un échantillon de 56^g du même corps, mais provenant des seconds jets des mêmes cristallisations et ayant subi un traitement par H Br acétique.

	I.	II.
Cristallisation.....	179^g (alcool 6000^g)	57^g (alcool 1800^g)
Dépôt.....	165^g (échantillon B)	51^g
Concentration.....	10^g	4^g
Presque dissous dans.	370^g a.	135^g a.
Dépôt.....	8^g pur	3^g pur

Propriétés. — La l. dypnopinacoline β se présente en cristaux jaune pâle (fus. 142°-143°) (1). 18^g se dissolvent dans 600^g à ébullition, soit 1^g dans 33 parties. La solubilité à froid pour le produit restant en solution est incertaine à cause des modifications que subit probablement le produit par ébullition. La solubilité dans l'acide acétique bouillant est très élevée (environ 70^g dans moins de 200^g), et très faible à froid.

Action de la chaleur. — Deux fractions de chacune 50^g

(1) *Bull. Acad. de Belgique*, t. XXIII, p. 60.

de l'échantillon A ont été chauffées pendant 7 heures au bain d'huile dans le vide à 190°, une autre à 200°-210° pendant le même temps. On dissout dans 200g d'acide acétique et l'on fait cristalliser. Chaque essai dépose 40g de produit non attaqué qui se montre pur par cristallisation dans l'alcool.

Les seconds dépôts acétiques contiennent chacun de fines aiguilles. En y ajoutant les dépôts de concentration on a pu en retirer par lévigation après cristallisation dans l'alcool de la l. dypnopinacoline γ dont le point de fusion ne dépassait pas 180°. Deux de ces trois opérations ont fourni 1g,7

Les dernières concentrations acétiques ont déposé par addition d'alcool, après un long repos, des cristaux jaunes caractéristiques de l. dypnopinacoline α.

J'ai tenu à vérifier spécialement pour α cette intéressante isomérisation sur l'échantillon B. Deux portions de 50g ont été chauffées au bain d'huile pendant 7 heures à 195°-200° (p. ord.). On a dissous dans chaque fois 200g d'acide acétique.

Le dépôt acétique a été épuisé par 500g d'alcool bouillant; la solution a déposé 18g d'un mélange des isomères β et γ.

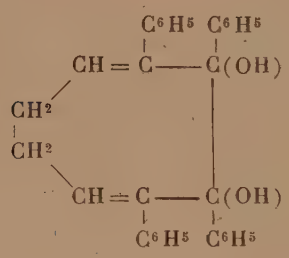
Le produit épuisé 5 fois par chaque fois 500g à 600g d'alcool bouillant a fourni une série de dépôts identiques de β. Ensemble 65g.

Les concentrations des alcools très longtemps reposés ont donné 6g de β. La concentration acétique a donné différents dépôts qui semblaient identiques. On les a réunis après 10 jours, ils pesaient 4g,5. On les a fait bouillir avec 50g d'alcool et filtré; la solution dépose d'abord du dérivé β que l'on sépare, puis des mamelons jaune pâle et, après une huitaine de jours, de magnifiques cristaux de l. dypnopinacoline α, dont on a séparé 0g,7. De petits dépôts de diverses natures ont donné encore

$1^g,6$. L'opération de 100^g a donc fourni un total réel de $95^g,8$.

20^g de l. dypnopinacoline α et 10^g de potasse sont dissous dans 500^g d'alcool et bouillis pendant 70 heures en 15 jours. Après 4 jours de repos, on filtre le dépôt et on le fait cristalliser dans l'alcool; il se dépose 11^g de l. dypnopinacoline β fortement colorée. Les solutions alcooliques brunes sont additionnées de 2 litres d'eau. Le précipité lavé à l'eau et séché à l'étuve (il fond vers 100°) pèse $3^g,6$.

l. Dypnopinacone γ.



Préparation. — Dans un matras de 1 litre on fait fondre par une petite flamme, sur une plaque d'asbeste, 15^g de dypnopinacone pure. On étend la masse fondue sur la surface intérieure du ballon et lorsqu'elle est froide on ajoute 600^g d'alcool. On chauffe au bain-marie à reflux jusqu'à ce que la masse soit en grande partie dissoute, puis, sans filtrer, on laisse déposer pendant quelques heures. Il cristallise une grande quantité d'aiguilles de dypnopinacone. On filtre, on concentre la solution au cinquième et l'on abandonne au repos pendant plusieurs jours. Quand la cristallisation est terminée, on recueille un mélange d'aiguilles légères de dypnopinacone et de cristaux souvent énormes de l. dypnopinacone γ. Il est

facile de les séparer par lévigation [1]. Une nouvelle concentration $\frac{1}{6}$ donne une résine incristallisable acétique en un mélange de l. dypnopinacolines α et γ.

La dypnopinacone de premier jet est pure; elle peut être remise en expérience. Celle de concentration et de lévigation sera purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Première opération. — 30 ballons (450^g) ont donné 377^g de dypnopinacone de premier jet. Les concentrations ont déposé 22^g de produit léger et 28^g de produit lourd. Les résines ont donné 25^g par l'acide acétique. Donc total 452^g.

Deuxième opération. — 450^g ont donné 378^g de dypnopinacone, puis 18^g, 28^g et 22^g. Total 446^g.

Les produits acétiques sont en grande partie la l. dypnopinacoline γ.

Dans certaines opérations autres que celles mentionnées ici, on avait fondu la dypnopinacone sans la régularité désirable; nous y avons trouvé une quantité non négligeable d'h. dypnopinacone α. Les opérations même bien conduites n'en sont pas complètement exemptes; dans celles qui viennent d'être décrites, nous avons trouvé, par concentration des acides acétiques mères du traitement de la résine et de la recristallisation du mélange obtenu, $0^g,01$ de beaux cristaux en aiguilles incolores (fus. 211°) qui cristallisent sans transformation dans 2^{cm^3} d'acide acétique, mais qui, bouillis pendant 14 heures avec ce dissolvant, donnent un dépôt caséeux d'h. dypnopinacoline α (h. dypnopinacone γ). Une autre concentration après un repos excessivement long nous a donné à peine 1^{cg} à 2^{cg} de cristaux parfaitement blancs

[1] Dans des opérations récentes où le second dépôt a pu se faire pendant 8 jours, les deux premiers dépôts représentent, à très peu de chose près, la totalité du produit mis en œuvre.

fondant vers 160° (h. dypnopinacone β) qui ont donné des grumeaux par ébullition de 8 heures avec l'acide acétique.

Purification. — 59g de produit lourd ont été dissous dans 2850g d'alcool. Les solutions filtrées ont déposé 44g de gros cristaux purs. Deux concentrations successives ont donné 5g,1 et 5g d'un mélange qui s'est divisé par lévigation en légères aiguilles (1g,5 et 1g,5) et cristaux lourds (3g,3 et 3g,5).

Propriétés. — La l. dypnopinacone γ se présente en gros cristaux vitreux de forme ramassée, fondant à 162°. La solubilité dans l'alcool bouillant est environ 2 pour 100.

Analyses.

	I.		II.
	g	g	g
Substance	0,1881	0,1629	0,1290
Eau	0,1083	0,0942	0,0748
CO^2	0,5770	0,4957	0,3960
	0,0160	0,0177	0,0110
	0,0033	0,0027	0,0027

	Trouvé.			Calculé pour
	I.		II.	$C^{32}H^{28}O^2$.
C pour 100	86,45	86,39	86,62	89,49
H pour 100	6,39	6,42	6,43	6,31

Action de la potasse. — 8g ont été traités pendant 1 heure et demie à reflux par 50g d'alcool additionnée de 2g de potasse sèche. On a abandonné au repos pendant 2 jours, décanté la solution alcaline et chauffé le produit solide avec 20g d'alcool. Après repos on l'a recueilli sur un filtre, il pesait 5g,8 (al. dypnopinacoline). Une expérience comparative avec l'h. dypnopinacone α a donné 5g 7 du même produit.

Déshydratation. — 5^g de produit pur sont dissous dans 60^g d'acide acétique. La solution claire dépose $4^g,4$ de l. dypnopinacoline γ. La solution fortement concentrée dépose d'abord quelques aiguilles du même produit, puis des cristaux vitreux jaunâtres que l'on a recristallisés dans l'acide, puis dans l'alcool; ils fondent alors à 142°; après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool, le point de fusion reste le même (l. dypnopinacoline β). La solution acétique mère, précipitée par l'eau, donne un mélange laiteux qui prend après filtration une belle fluorescence bleue. Dans une autre expérience, $10^g,9$ de pinacone pure ont donné directement $9^g,2$ de pinacoline γ sèche. Une forte concentration de l'acide est précipitée par l'eau, puis cristallisée dans l'alcool. Il se dépose de la l. dypnopinacoline β. L'alcool en s'évaporant spontanément donne des cristaux jaunes vifs caractéristiques de l'isomère α à côté de β.

Troisième essai avec 5^g dans 200^g d'alcool et 10^{cm^3} ac. Après une ébullition de 4 heures, il s'est déposé $4^g,5$ de dérivé γ facilement dissous dans $45^g + 10^g$ ac. Une forte concentration de l'alcool acide donne : 1° une résine jaune qui reprise par l'alcool froid donne de magnifiques cristaux de l. dypnopinacoline α; 2° de la l. dypnopinacoline β.

Fusion. — 5^g de produit pur ont été simplement fondus dans un matras de 1 litre; on ajoute 300^g d'alcool et l'on fait bouillir. Il se dépose par refroidissement de magnifiques aiguilles ($3^g,1$) de dypnopinacone; on filtre après 4 heures; il se dépose ensuite, sans concentration, $0^g,8$ de l. dypnopinacone γ, puis, par concentration, 8^g donnant par l'acide acétique un mélange de l. dypnopinacolines α et β. La solution alcoolique évaporée à siccité au bain marie dégage l'odeur d'acétophénone et laisse une gouttelette de résine.

Les $3^g,1$ de dypnopinacone ont demandé pour se dissoudre au bain-marie $100^g + 25^g + 25^g$ d'alcool ; la solution a déposé $2^g,8$ fondant à 164°; ce dernier produit par 30^g d'acide acétique a déposé $2^g,6$ de l. dypnopinacoline α.

I. *Ébullition de la solution alcoolique acétique.* — $4^g,7$ dans 300^g d'alcool additionné de 5 gouttes d'acide acétique glacial. On fait bouillir au bain-marie pendant 20 heures. La solution dépose avec une extrême lenteur après quelques semaines $0^g,6$ de produit non altéré en énormes cristaux. La concentration à 80^{cm^3} dépose 1^g d'h. dypnopinacone α, puis du produit primitif. L'alcool mère précipite par l'eau une résine qui, traitée par l'acide acétique, donne des aiguilles de l. dypnopinacoline γ fondant à 178° et à 180° et après cinq cristallisations.

II. *Ébullition de la solution alcoolique neutre.* — 10^g de produit dissous dans 500^g d'alcool distillé avec de la potasse ont été bouillis pendant 5 jours. Il se dépose 2^g d'un mélange de dypnopinacone et d'h. dypnopinacone α. Par concentration, on retire 1^g et 2^g respectivement du même produit.

l. Dypnopinacoline γ.

Préparation. — 50^g de dypnopinacone sont repris après fusion par 600^g d'acide. Cinq opérations semblables ont déposé en premier jet 225^g, par concentration 11^g. Une seconde série semblable a donné 209^g et 21^g. Une nouvelle concentration des deux acides a déposé encore 12^g.

On fait cristalliser dans l'alcool (15 : 600); le produit ainsi purifié cède facilement à la lévigation les aiguilles légères d'isomère γ. La concentration des alcools en

fournit encore. Finalement les aiguilles légères réunies ont été lavées par 500g d'alcool bouillant. Il est resté 52g de produit exempt de l. dypnopinacoline α. Soit un rendement de 10 pour 100.

Cette méthode n'est avantageuse que par sa rapidité; je l'ai utilisée aux moments où j'avais l'emploi de l. dypnopinacoline α. En cas contraire, il est préférable de déshydrater la l. dypnopinacone γ.

Purification. — 57g de ce genre ont été cristallisés dans l'alcool (5 : 650) :

Premier jet.....	50g	(fus. 181°)
Concentration.....	4	(fus. 180°)
Deuxième concentration à 100cm³.....	0,2	(fus. 175°)

Un échantillon de 15g ainsi purifié a été soumis à l'ébullition avec 650g d'alcool; le produit non dissous, cristallisé dans l'alcool (5 : 650), fond à 181°.

Propriétés — La l. dypnopinacoline γ se présente en cristaux soyeux et légers, légèrement jaunes; ce sont des aiguilles fines groupées en faisceaux; elles fondent à 180°-181°.

Essai d'isomérisation. — On sait que la l. dypnopinacoline γ se transforme par les acides minéraux en isomère β. J'ai cru utile de rechercher si cette transformation ne se faisait pas en passant par le dérivé δ. 3g de produit pur ont été dissous dans 100g d'acide acétique pur, on a ajouté 2 gouttes (Salleron) d'une solution normale d'acide bromhydrique dans l'acide acétique, et chauffé à reflux pendant 2 heures. Par un repos de plusieurs jours il s'est formé de gros cristaux d'isomère β, puis lentement quelques aiguilles soyeuses fondant à 178° que j'ai considérées comme du produit non transformé.

Fusion, — La simple fusion de la l. dypnopinacoline γ

a donné des résultats divers, légère transformation en α ou d'autres fois plus importante en β. Je compte revenir sur ce point.

Action du brome. — Dans les conditions indiquées dans le deuxième Mémoire, elle donne comme le dérivé β la déshydro-lutéo-dypnopinacoline fondant à 191°-192° (1).

Action des rayons solaires. — Nous en parlerons au sujet de la l. dypnopinocoline δ.

Alcool l. dypnopinacolique γ.

La préparation de cet alcool a été décrite antérieurement (2); je l'ai modifiée dans le même sens que celle du dérivé α; on prend parties égales de pinacoline et de zinc éthyle. Pour 17^g et 20^g, pendant 3 journées de 8 heures à 105°-112°, j'ai retiré respectivement 11^g et 10^g d'alcool brut en énormes cristaux qui jaunissent par la conservation.

Purification. — 16^g de produit de ce genre ont été dissous à l'ébullition dans 150^g d'alcool. Le dépôt de 14^g de gros cristaux a été séparé; il s'est formé ensuite $0^g,3$ de fines aiguilles de triphénylbenzène.

Les 14^g ont exigé pour se dissoudre à l'ébullition 130^g, un autre échantillon de $16^g,1$ a exigé 150^g d'alcool bouillant et déposé 14^g de gros cristaux, puis $0^g,1$ d'aiguilles (fus. 176°). Ces derniers 14^g ont demandé d'alcool bouillant $120^g + 10^g$ pour se dissoudre, il s'est déposé 13^g de gros cristaux (fus. 128°).

Propriétés. — D'après cela, cet alcool est soluble dans

(1) J'ai omis de mentionner dans ce deuxième Mémoire cette modification au point de fusion 186° indiqué en 1891.

(2) *Bull. Acad. de Belgique*, 3e série, t. XXVII, 1894, p. 42.

9 à 10 parties d'alcool bouillant (la solubilité de l'alcool l. dypnopinacoline α est 1 : 16); il fond à 128°-130°; ses cristaux sont bien différents de ceux du dérivé de l'isomère α.

l. Dypnopinacoline δ.

Cet isomère a été mentionné dans mon premier Mémoire [1] sur la dypnopinacone. La préparation de celle-ci se faisait par l'action du zinc éthyle (2 parties) sur l'acétophénone (3 parties) en présence d'éther. Les alcools mères de la cristallisation donnaient par distillation et reprise au moyen d'acide acétique 0g,1 à 0g,2 d'un mélange des isomères γ et δ. On les séparait par cristallisation dans l'acide acétique, le premier fondait à 177°, le second à 205°. Cependant la ressemblance des deux produits avait toujours laissé un doute dans mon esprit, d'autant plus que la petite quantité de produit que j'avais pu réunir par cette méthode était bien loin de m'en permettre une étude même sommaire.

Dans le Mémoire où j'ai décrit la l. dypnopinacoline γ [2] obtenue par fusion de la dypnopinacone, j'ai constaté qu'en attaquant incomplètement ce produit (fus. 180°-181°) par le zinc éthyle, la partie non hydrogénée arrivait, après plusieurs cristallisations, à fondre vers 184°-185°. Etait-ce là un indice de l'isomérisation de γ en δ? Ce n'est que dans ces dernières années qu'il m'a été possible, avec les méthodes récemment découvertes, de préparer la dypnopinacone par kilogrammes. J'ai pu alors obtenir une quantité suffisante d'isomère γ pour établir d'une manière certaine sa pureté et fixer son point de fusion maximum (180°-181°). Il paraissait certain que le produit (fus. 205° et même 211°), malgré sa ressemblance extérieure, était différent de l'isomère γ.

---

(1) *Bull. Acad. de Belg.*, 3e série, t. XXII, 1891, p. 473.
(2) *Ibid.*, t. XXVII, 1894, p. 40; t. XXIX, 1895, p. 850.

Il s'agit uniquement, dans ces anciennes données que je viens de rappeler, du mélange de γ et δ de premier jet; c'est-à-dire que les alcools mères de la préparation du zinc éthyle étant distillés au bain-marie, la résine reprise par l'acide acétique (la quantité n'est pas indiquée) dépose le mélange de premier jet en question. La concentration des solutions acétiques donne une nouvelle quantité du même mélange mais contenant de la l. dypnopinacoline β et où la proportion probablement plus forte de γ rend la purification impossible. Nous examinerons plus loin ce mélange dit des *concentrations*. Quant au produit de premier jet, son point de fusion varie entre 185° et 195° environ. La gradation que subit ultérieurement ce point de fusion, déterminée sur une petite quantité de produit (d'une ou deux opérations) par de nouvelles cristallisations dans l'acide acétique, est à peu près la suivante :

Premier échantillon. — Fusions : 195°; 197°,5; 198°,5; 199°,5; 202°; 204°; 207°,5; l'acide de cristallisation séparé avant que le dépôt soit tout à fait complet dépose encore des aiguilles (fus. 177°,5) (isomère γ).

Deuxième échantillon. — Fusions : 188°,5; 193°; 194°; 199°; 199°,5. Par contre, un échantillon qui, après de nombreuses cristallisations, fond à 185°,5-186° ne change pas après quatre nouvelles cristallisations dans l'acide acétique (*Anal.* I); l'analyse II se rapporte à un échantillon fondant à 205°.

Analyses.

	I.	II.	III.
	g	g	g
Substance.....	0,1659	0,1828	0,1667
H^2O.....	0,0922	0,1013	0,0942
CO^2.....	0,5397	0,5977	0,5441
	0,0056	0,0038	0,0034

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{32}H^{26}O$.
C pour 100....	89,64	89,74	89,66	90,14
H pour 100....	6,17	6,16	6,28	6,10

5g d'un produit de ce genre (fus. 189°) a été dissous dans 200g d'acide acétique; la solution soumise à l'ébullition pendant 5 jours a déposé 2g,39 de cristaux (fus. 195°). Ceux-ci bouillis avec 100g d'acide pendant 4 jours fondaient à 194°. On voit que cet essai ancien étant simplement qualitatif ne résout pas la question de savoir si le produit s'isomérise dans ces conditions (1).

Nouveaux essais en vue d'obtenir la l dypnopinacoline δ. — J'ai d'abord cherché à isomériser la dypnopinacone et la l dypnopinacone γ en un produit qui aurait dû fournir par déshydratation la pinacoline cherchée. On a pu voir dans les descriptions antérieures que les expériences sont restées sans résultat.

Les essais de fusion et d'ébullition alcoolique des l dypnopinacolines α, β et γ ont été exécutés dans le même esprit; ils n'ont pas été plus satisfaisants. L'action du zinc éthyle sur la dypnopinacone ne donne guère en produit accessoire que le dérivé de déshydratation γ. Un essai exécuté en 1889 avec 27g de zinc éthyle et 8g de dypnopinacone m'a fourni une quantité d'isomère γ (fus. 177°) indiquée dans mes notes comme « assez notable ». Mes essais récents n'ont pas été très heureux. Et cependant il semble que la déshydratation s'est opérée ici par le zinc éthyle lui-même puisque l'isomère γ s'est trouvé à côté de la dypnopinacone non transformée. J'avais fondé quelque espoir sur l'action de la potasse sur les

(1) Les essais et analyses que je viens de mentionner sont extraits de mes cahiers de notes de 1890 et 1893.

l. dypnopinacolines α ou β, me souvenant des heureux résultats obtenus par une autre réaction grossière, celle de l'acétate de potasse sur la dypnopinacone. On a vu que ces essais n'ont rien donné en ce sens.

1° 20g de zinc éthyle, 40g de dypnone et 150g d'éther : il faut quelques jours pour que l'atmosphère du ballon cesse de devenir nuageuse lorsqu'on enlève le bouchon. On chauffe de temps à autre au bain d'eau à reflux; finalement on distille l'éther en chauffant le résidu à la vapeur; s'il fume encore on recohobe l'éther; le résidu est finalement chauffé jusqu'à ce qu'il ne mousse plus. On le traite alors par l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique. Le produit séparé par filtration, et lavé à l'eau, est cristallisé dans l'alcool. L'alcool est concentré; il se dépose une résine qui, traitée par l'acide acétique, donne un mélange de l. dypnopinacoline α et d'aiguilles cotonneuses.

Onze opérations conduites de cette manière ont donné 207g de dypnopinacone, 25g de l. dypnopinacoline α et 26g d'aiguilles. Celles-ci ne sont malheureusement guère autre chose que la l. dypnopinacoline γ :

26g dissous dans	230g d'acide acétique	déposent	19g (fus. 180°)	
19g presque dis.,	230g	»	»	16g (»)
				2e dépôt (fus. 177°)
16g »	150g	»	»	15g (fus. 181°)

Diverses cristallisations dans l'acide acétique, en séparant les cristaux avant complet refroidissement, n'ont pas pu élever le point de fusion au-dessus de 180°. L'insolation de cet échantillon (sur 10g), comparée à celle du produit retiré des concentrations acétiques (13g), ne nous a pas permis d'observer entre eux de différence appréciable.

2° Les mêmes opé ations, dans lesquelles le résidu de la distillation de l'éther a été traité directement par l'acide acétique, ont donné le même produit accompagnant la l. dypnopinacoline α, produit dont le point de fusion

ne dépasse pas 180° lorsqu'on le fait cristalliser dans l'acide acétique en séparant les aiguilles avant complet refroidissement. Les concentrations acétiques contiennent parfois $C^{25}H^{22}$.

3° Mes premiers essais, par lesquels la dypnopinacone fut obtenue en 1888, se faisaient par l'action du zinc éthyle sur l'acétophénone en solution éthérée; mais l'éther n'était pas distillé; on décomposait par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et l'on décantait l'éther qui abandonnait immédiatement une partie de dypnopinacone. Le produit d'évaporation de la solution mère éthérée, repris par l'alcool, donnait l'isomère δ.

L'expérience était intéressante à interroger puisqu'elle pouvait peut-être nous amener à conclure que le dérivé accompagne la formation, non la déshydratation, de la dypnopinacone, et qu'il serait plutôt transformé en un autre (peut-être le γ) par une action plus profonde du réactif. A 40g de zinc-éthyle dilués dans 150g d'éther anhydre on ajoute 40g d'acétophénone. On a mis en œuvre trois opérations semblables que l'on a abandonnées à la température ordinaire jusqu'à ce que les fumées de zinc-éthyle ne se produisent plus à l'ouverture du récipient. On verse dans un ballon d'un litre rempli de glace pilée, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on décante la couche éthérée, tout en recueillant sur un filtre la dypnopinacone qui n'est pas dissoute (on en retire environ 20g par opération, mais les 60g se sont réduits à 20g par une cristallisation dans l'alcool). La solution éthérée est distillée; le résidu est repris par l'alcool, on distille l'alcool en grande partie et l'on reprend par l'acide acétique. On peut facilement séparer le produit en aiguilles jaunâtres (γ ou δ); les derniers dépôts de dypnopinacone seront aisément séparés du produit intéressant par cristallisation dans l'acide acétique suivie de lévigation dans l'alcool.

On a recueilli de cette manière 3^g d'aiguilles fondant à 178° qui, après deux cristallisations dans l'acide, fondaient à 181° ($2^g,5$). Ceux-ci demandent $25^g + 5^g + 2^g$ d'acide acétique pour se dissoudre à l'ébullition. Cristallisé encore deux fois dans un *excès* du même dissolvant, il fond à 180°-182°; encore six fois (fus. 182°-183°); encore sept fois, toujours dans un excès (fus. 182°-183°). Le mélange de ces produits ($2^g,1$) s'est comporté à l'insolation comme l'isomère γ.

Les circonstances qui m'ont permis d'isoler la l. dypnopinacoline δ en 1888 n'ont donc pas été suffisamment précisées et je crois qu'il faut renoncer à les chercher. J'espère encore qu'une étude plus poussée de l'isomère γ et notamment l'action incomplète du zinc-éthyle me conduira à un résultat plus satisfaisant. Peut-être aussi l'oxydation des nombreux alcools dérivés des l. dypnopinacolines me permettra-t-elle d'arriver à ce précieux dérivé.

En attendant, je crois utile de mentionner les essais que j'ai exécutés avec le mélange indiqué plus haut.

Examen du mélange des concentrations. — Avant 1900, toutes les préparations de dypnopinacone et même d' l. dypnopinacoline se faisaient par l'action du zinc-éthyle sur l'acétophénone. Toutes les solutions acétiques ont été réunies, je crois pouvoir dire qu'elles provenaient du traitement de 10^{kg} à 20^{kg} d'acétophénone. Après plusieurs années, on a séparé par filtration environ 300^g de cristaux qui paraissaient formés en grande partie de fines aiguilles. Je les ai fait cristalliser dans 10 parties d'acide acétique; mais soit que j'aie été trompé par l'aspect du produit brut, soit que l'acide utilisé contînt par malheur des traces d'acide minéral, j'ai retiré 200^g de l. dypnopinacoline β et seulement 41^g du « mélange des concentrations ». Par concentration de l'acide, j'ai encore recueilli 18^g d'un produit semblable à ce dernier.

Solubilité comparative de ces deux échantillons de la l. dypnopinacoline γ dans l'acide acétique.

ds du produit.....	γ pur (fus. 180°) 11g	les 41g fus. 185–186°	les 18g fus. 182°
nécessaire pour dis- oudre à l'ébullition.	115g (10 p.)	650g (16 p.)	300g (17 p.)
ôt.....	10g,55	38g	13g
ds du produit.....	10g,55	38g	13g
de nécessaire.....	120g (11 p.)	685g (18 p.)	285g (22 p.)
ôt.....	10g,2 (fus. 180°,5)	35g,05 (fus. 185°)	12g,60 (fus. 188°)
ds du produit.....		35g,05	12g,60
de nécessaire.....		685g (20 p.)	290g (23 p.)
ôt.....		33g,1 fus. 187°	11g,80 fus. 189°

Les deux produits, le γ pur, et le δ encore mélangé, ont le même aspect d'aiguilles jaune pâle. Le γ forme un feutre sur le filtre, le mélange cristallin avant la filtration forme une masse, sans liquide surnageant d'une manière très apparente. Au contraire, le mélange constituant les deux autres échantillons se dépose de la solution acétique par refroidissement en formant des aiguilles qui sont baignées par une couche supérieure de liquide; elles paraissent plus volumineuses et ne forment pas un feutre sur le filtre. Ces différences sont peut-être dues seulement à la différence de solubilité. La solubilité dans l'alcool bouillant des deux échantillons (33g,1 et 11g,80) que nous venons de purifier ne dépasse pas 3g,5 pour 650g d'alcool. Elle est de 5g pour l'isomère γ.

Les 33g,1 traités par 5850g d'alcool bouillant ont abandonné 1g,6 de non dissous. Celui-ci, dissous dans 625g d'alcool, a abandonné par refroidissement 1g,3 (fus. 192°). Les premières solutions ont déposé 28g (fus. 187°,5; lavé deux fois par 500g d'alcool bouillant fus. 187°).

La concentration des alcools a déposé 24^g (fus. 180°). Ce qui reste des 28^g, cristallisé deux fois dans un excès d'acide acétique en séparant les cristaux avant le complet refroidissement des solutions, donne 19^g (fus. 189°) (échantillon B).

Les $11^g,8$ ont été dissous dans 2600^g d'alcool (peut-être excès); il s'est déposé 10^g (fus. 190°,5-191°). Ce dernier cristallisé deux fois dans un excès d'acide acétique en séparant les cristaux avant le complet refroidissement, donne 6^g (fus. 191°) (échantillon A).

La concentration des acides et des alcools de ces purifications a donné 25^g que l'on a fait cristalliser trois fois dans les quantités d'acide acétique nécessaires pour les dissoudre : 1° 500^g, dépôt 22^g (fus. 183°); 2° 22^g, 550^g, dépôt 15^g (fus. 183°); 3° 15^g, 400^g, dépôt 13^g (fus. 184°-185°) (échantillon C). Les concentrations de ces différents acides ont déposé un mélange des isomères γ et β.

On voit par ces essais que je ne pouvais pas espérer faire atteindre à mes produits le point de fusion vers 205° ou 207° que j'avais constaté antérieurement. La parenté qui existe entre les deux isomères γ et δ peut être une légère transformation de l'un dans l'autre; l'analogie des formes cristallines, le rapprochement de leurs solubilités respectives sont peut-être autant de raisons qui rendent difficile la complète purification.

Insolation comparative (photo-l. dypnopinacoline δ). — L'insolation de la l. dypnopinacoline δ m'a donné quelques résultats que je crois devoir mentionner pour le cas où je me trouverais dans l'impossibilité de poursuivre son étude faute de matériaux. Cependant, ce n'est qu'une comparaison avec ce qui se passe pour l'isomère γ et les circonstances ne m'ont pas permis de poursuivre comme je l'aurais voulu l'étude de l'insolation de ce dernier. Le principal empêchement que j'ai rencontré est l'extrême lenteur de la transformation au soleil.

L'isomère γ en mélange avec l'alcool se transforme pour environ 50 pour 100 en un isomère nouveau fondant à 204° (photo-l. dypnopinacoline γ) soluble dans 10 à 15 parties d'acide acétique bouillant, très peu soluble à froid et formant ainsi de gros cristaux vitreux. Ce corps est soluble dans environ 100 parties d'alcool bouillant; il se dépose par refroidissement en prismes vitreux incolores et transparents.

L'insolation isomérise plus difficilement encore le dérivé δ que le dérivé γ; les comparaisons que j'ai faites dans des flacons traités simultanément paraissent significatives.

L'insolation des échantillons A et B a permis quelques observations qui pourraient devenir intéressantes par la suite.

A. — Opérée sur 6g dans 1000g d'alcool du 23 août au 1er novembre 1915. On a séparé par filtration 1g,6 non transformé (1); la concentration a donné 1g,9 de cristaux qui, par cristallisation (ou action ?) dans l'acide acétique, ont donné 0g,85 (*Anal.* I) de magnifiques paillettes nacrées différant complètement d'aspect avec le dérivé vitreux de γ. Ce produit ne paraît soluble que dans 30 parties d'acide acétique bouillant. Un échantillon de 0g,68 a exigé pour se dissoudre 175g d'alcool bouillant. Le dépôt est très lent, formant des lamelles réunies en amas rayonnés d'un éclat argenté, parfaitement blanches (*Anal.* II). Il fond assez mal à 217°-218° et distille sans décomposition apparente dans un tube à essais. Ce serait la photo-l. dypnopinacoline δ ou une modification acétique de ce corps.

---

(1) Cet échantillon de 1g,6, malheureusement mélangé à un autre que je croyais être du dérivé δ, a été soumis à une nouvelle insolation. Je n'ai trouvé que de la photo-l. dypnopinacoline γ.

Analyses.

	I (1).	II.
	g	g
Substances	0,1398	0,1174
H^2O	0,0835	0,0683
CO^2	0,4424	0,3775
	0,0123	0,0079
	0,0036	0,0022

	Trouvé.		Calculé pour $C^{32}H^{26}O$.
C pour 100	89,41	90,04	90,14
H pour 100	6,63	6,46	6,10

B. — L'insolation de 3g,25 de cet échantillon a été essayée avec 600g d'alcool. La transformation étant trop lente, on a ajouté le 5 septembre 1kg,5 d'alcool. La solution était devenue complète le 24. Mais, le 3 octobre, la température ambiante s'étant notablement abaissée (+ 8°), il s'est formé un nuage que j'ai filtré., Le dépôt nacré fond à 210°. Cristallisé dans l'acide acétique, il se présente comme le produit obtenu avec l'échantillon A. La concentration de la solution alcoolique, à 300cm³, a déposé 1g,5 d'un mélange qui a été dissous dans 200g d'alcool bouillant déposant 1g d'aiguilles vitreuses (photo-l. γ) mélangées de cristaux soyeux. Ce 1g, après ébullition pendant 1 heure et demie avec 15cm³ d'acide acétique, a déposé un mélange du même genre.

L'insolation des autres échantillons mentionnés plus haut, ainsi que celle de l'échantillon C, n'ont pas donné autre chose que le produit se déposant en cristaux vitreux dans l'acide acétique (photo-l. dypnopinacoline γ). Je dois ajouter pourtant que la cristallisation dans l'alcool de ces petits échantillons réunis a permis de séparer des traces de photo-l. dypnopinacoline δ.

Action du zinc éthyle. — On a pratiqué l'essai sur

(1) La nacelle contenait des traces de cendres après la combustion.

l'échantillon B du mélange des concentrations. 15^g et 15^g de zinc-éthyle ont été chauffés 3 jours à 115°-120° (la réaction n'est pas sensible à 105°-110°). On précipite par l'eau acidifiée et l'on extrait par l'éther. La solution éthérée est évaporée, puis additionnée d'alcool. Après plusieurs semaines, des cristaux se déposent très lentement. Ce produit qui contient des traces de triphénylbenzène fond d'abord à 127°, puis, après cinq cristallisations, à 129°,5; on en a retiré en tout environ 3^g. Nous le considérons comme semblable à l'alcool zinc-éthylique de la l. dypnopinacoline γ.

Les conclusions de ces recherches ont paru dans ce Recueil en juillet 1918.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XII (9e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XII
DE LA 9e SÉRIE.

59642 - 19 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie, quai des Grands-Augustins, 55.